

بررسی خوردگی حفره ای آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار در محیط آبی کلرید سدیم آلوده به آنیون سولفید با استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی

علی دهقانی^۱، مریم احتشام زاده^{۲*}، سهیل سروشیان^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۲ دانشیار، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان

^۳ مربی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه شهید باهنر کرمان

* نویسنده مسئول: ehtesham@uk.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۰۴

چکیده:

رفتار خوردگی آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار (NAB) در محلول آبی $3/5\% \text{NaCl}$ در غیاب و در حضور آنیون سولفید با استفاده از تکنیک نوین الکتروشیمیایی و به کمک چیدمان رایج آزمون های نوین بررسی شد. داده های نوین الکتروشیمیایی دردمای محیط و به مدت ۷ روز ثبت و در دو حوزه زمان و فرکانس تحلیل شدند. همچنین، شاخص موضعی و مقاومت نوین به صورت تابعی از زمان در محلول حاوی ۵۰ ppm و ۱۰۰ ppm یون سولفید رسم شدند. مورفولوژی تخریب سطح نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به طیف نگاری تفرق انرژی (SEM-EDS) مطالعه شد. شاخص موضعی بعد از حذف شیب مقدار ثابت یک شد بنابراین نمی تواند پارامتر دقیقی برای تعیین نوع خوردگی باشد. افزایش و کاهش شیب منحنی های دانسیته توان طیفی پتانسیل نشان دهنده شکست و ترمیم فیلم پسیو روی سطح آلیاژ می باشد. در اثر اضافه کردن ۵۰ ppm یون سولفید شیب منحنی های دانسیته توان طیفی به طور منظم افزایش یافته و به مقدار خوردگی حفره ای نزدیک شد. افزایش کم مقاومت نوین و هم چنین مقدار شیب منحنی های دانسیته توان طیفی در غلظت ۱۰۰ ppm پس از ۷ روز غوطه وری، بیانگر تشکیل فیلم متخلخل سولفیدی می باشد. مشاهدات نشان داد آلیاژ مذکور در محلول حاوی ۵۰ ppm یون سولفید دچار پارگی های سطحی در فیلم محافظ می شود و در غلظت ۱۰۰ ppm یون سولفید، فیلم سولفیدی متخلخل تشکیل می شود.

کلمات کلیدی: برنز آلومینیم نیکل دار، نوین الکتروشیمیایی، شاخص موضعی، دانسیته توان طیفی.

Investigation of Pitting Corrosion of Nickel-aluminum Bronze Alloys Using Electrochemical Noise Technique

Ali Dehghani¹, Maryam Ehteshamzadeh^{2*}, Soheil Soroushian³

¹ M. Sc. student, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

² Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

³ Lecturer, Department of Materials Science and Engineering, Shahid Bahonar University of Kerman.

* Corresponding Author: ehtesham@uk.ac.ir

Submission: 2013,12,09 Acceptance: 2014,02,23

Abstract:

Corrosion behavior of Nickel-Aluminum bronze alloy was studied in 3.5%NaCl aqueous solution in the absence and presence of sulfide anion using a common experiment setup of electrochemical noise. Data were recorded during 7 days at ambient temperature and were transferred into time and frequency domains. Also, localization index and noise resistance were investigated as a function of time in the solutions containing 50 and 100ppm sulfide anion. Morphology of the surface destruction was studied using scanning electron microscope equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy. Localization index was constant value of 1 in all cases that confirmed it cannot be used as a reliable parameter for determining of corrosion category. Increasing and decreasing of Roll-Off slope could be attributed respectively to the breakdown and repair of the passive film. In the presence of 50ppm sulfide ions, Roll-Off Slope of the potential power spectral density plots of the potential noise was increased and approached pitting corrosion. Small increase resistance noise and Roll-off power spectrum densities curves in 100ppm concentration of sulfide ions after 7days immersion might be attributed to the formation of a porous film. Increasing of power spectrum densities curves showed increasing of tendency to corrosion. Surface analysis of nickel-aluminum bronze in 50ppm concentration showed surface tears and some corrosion in film passive and in the presence of 100ppm sulfide ions; a porous sulfide film was formed.

Keywords: Nickel-Aluminum bronze, electrochemical noise, localization index, power spectral density.

۱- مقدمه

آلیاژهای برنز آلومینیم نیکل دار از جمله آلیاژهای صنعتی مهم می باشند که به دلیل خواص مکانیکی مناسب و مقاومت به خوردگی عالی کاربردهای وسیعی به ویژه در پروانه کشتی ها، پمپ ها و سازه های دریایی دارند. علاوه بر مس که عنصر اصلی سازنده این آلیاژ است عناصر دیگری مانند آلومینیم، نیکل و آهن نیز در ساخت این آلیاژ به کار می رود. افزایش آلومینیم تا مقدار ۱۱ درصد وزنی سبب افزایش استحکام آلیاژ می شود ولی مقدار بیشتر آن باعث تشکیل فاز مخرب γ_2 شده و استحکام را کاهش می دهد. به همین دلیل به کمک عملیات حرارتی یا آلیاژسازی با عناصر آهن و نیکل از تشکیل این فاز جلوگیری می شود [۲۰].

آلیاژهای پایه مس دارای مقاومت بسیار خوبی در محیط های حاوی یون کلرید می باشند. اما آلودگی این محیط ها به یون سولفید سرعت خوردگی این آلیاژها را افزایش می دهد. آلودگی آب دریا به یون سولفید بیشتر در نواحی ساحلی و ناشی از دفع پس آب های صنعتی، فرایندهای بیولوژیکی و باکتری لوژیکی (خزه دریایی و میکروارگانیزمها) اتفاق می افتد [۳]. حضور یون سولفید سبب سست شدن پیوند فیلم سطحی تشکیل شده ناشی از خوردگی در سطح آلیاژهای مس می شود [۴ و ۵].

روش نوین الکتروشیمیایی یکی از روش های بررسی خوردگی الکتروشیمیایی می باشد که در مقایسه با روش های پر هزینه مانند امپدانس الکتروشیمیایی نیازمند تجهیزات بسیار ارزان تری می باشد. در سال های اخیر نیز محققان زیادی از روش نوین الکتروشیمیایی به منظور مطالعه فرآیندهای خوردگی و نوع خوردگی روی سطح الکتروود استفاده نموده اند [۹-۶]. در این روش، تجزیه و تحلیل داده های نوین الکتروشیمیایی در دو حوزه زمان و فرکانس انجام می شود. پارامترهای مقاومت نوین و شاخص موضعی (localization index) نیز با استفاده از روش آماری از حوزه زمان استخراج می شوند. مقاومت نوین از تقسیم انحراف استاندارد پتانسیل به انحراف استاندارد جریان مطابق رابطه زیر به دست می آید [۱۰ و ۱۱]:

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (1)$$

ادن (Eden) و همکارانش [۱۲] شاخص موضعی را به صورت زیر تعریف کردند که از تقسیم انحراف استاندارد جریان به معذور مربعات میانگین جریان به دست می آید:

$$LI = \frac{\sigma_i}{I_{rms}} \quad (2)$$

بنابراین آنالیز آماری حاصل از حوزه زمان می تواند اطلاعاتی در مورد مکانیزم و سرعت واکنش خوردگی بیان کند [۱۲ و ۱۳].

در روش طیفی، اطلاعات نوین به صورت طیف نمایش داده می شوند بطوریکه داده های نوین الکتروشیمیایی از حوزه زمان به حوزه فرکانس تبدیل می شوند و به صورت تابعی از فرکانس رسم می شوند. با اعمال تبدیل سری فوریسه (Fast Fourier Transformation method) منحنی های دانسیته توان طیفی (Power spectral density) نوین پتانسیل و جریان (Roll-Off slope) به دست می آیند [۱۶-۱۴]. شیب ناحیه میانی منحنی های PSD از جمله پارامترهای مهم در حوزه فرکانس می باشد که اطلاعات مهمی در مورد فرآیند خوردگی فراهم می آورد [۱۷]. در تحقیقی که گیريجا (Girija) و همکارانش [۱۸] انجام دادند برای خوردگی عمومی شیب های تند ۴- و برای حفره دار شدن شیب های ۲- و کمتر را گزارش کرده اند. هدف از انجام این پژوهش، بررسی خوردگی حفره ای آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار به کمک نوسانات (نوین) پتانسیل و جریان حاصل از واکنش های الکتروشیمیایی این آلیاژ در محلول ۳/۵٪ NaCl در غیاب و در حضور یون سولفید می باشد.

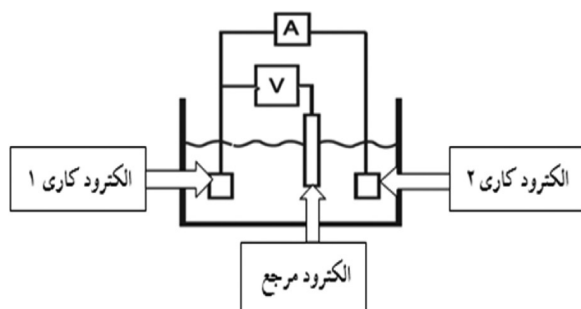
۲- مواد و روش تحقیق

ابتدا الکترودهای کاری از جنس برنز آلومینیم نیکل دار دارای ترکیب شیمیایی مندرج در جدول ۱ به ابعاد $1 \times 1 \times 0.5$ سانتی متر مکعب تهیه شد. سپس سطح نمونه ها با کاغذ سنباده تا شماره ۱۲۰۰ آماده سازی و با استون چربی زدایی و در نهایت با آب مقطر شسته شدند. پس از آماده سازی اولیه، نمونه ها در محلول های آبی $3/5\% \text{NaCl}$ ، $3/5\% \text{NaCl} + 50 \text{ppm Na}_2\text{S}$ و $3/5\% \text{NaCl} + 100 \text{ppm Na}_2\text{S}$ به مدت ۷ روز و در دمای محیط غوطه ور شدند. آزمون غوطه وری طبق استاندارد ASTM G-31 و ثبت داده ها در زمان های ۲، ۲۴، ۷۲ و ۱۶۸ ساعت در حجم محلول ۵۰۰ میلی لیتر حاوی یون های کلراید و سولفید انجام شد به گونه ای که برای هر سانتی متر مربع سطح نمونه، حداقل ۵۰ میلی لیتر محلول فراهم شود. پس از طی مدت زمان مشخص، نمونه ها از محلول خارج و سطح آن ها با آب مقطر شسته و با دمش هوا خشک شدند. به منظور آنالیز محصولات خوردگی از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, CAM Scan) مجهز به طیف نگار پراکندگی انرژی اشعه ایکس (2300MV Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS) استفاده شد.

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آلیاژ برنز آلومینیم نیکل دار

Cu(%)	Al(%)	Ni(%)	Fe(%)	Mn(%)	Si(%)	Sn(%)	Zn(%)
۸۳/۸	۹/۱	۴/۲	۲/۸	۰/۰۲	۰/۰۳	<۰/۰۱	<۰/۰۱

زمان پس از حذف شیب نشان می دهد. دامنه نوسانات پتانسیل نمونه در محلول نمکی فاقد یون سولفید، نسبتاً کوچک می باشد و پس از ۷ روز غوطه وری در محلول، دامنه نوسانات تقریباً صفر شده است (شکل ۲-ب) که این مطلب می تواند نشان دهنده پسیو شدن سطح آلیاژ در محلول نمکی در غیاب یون سولفید می باشد.

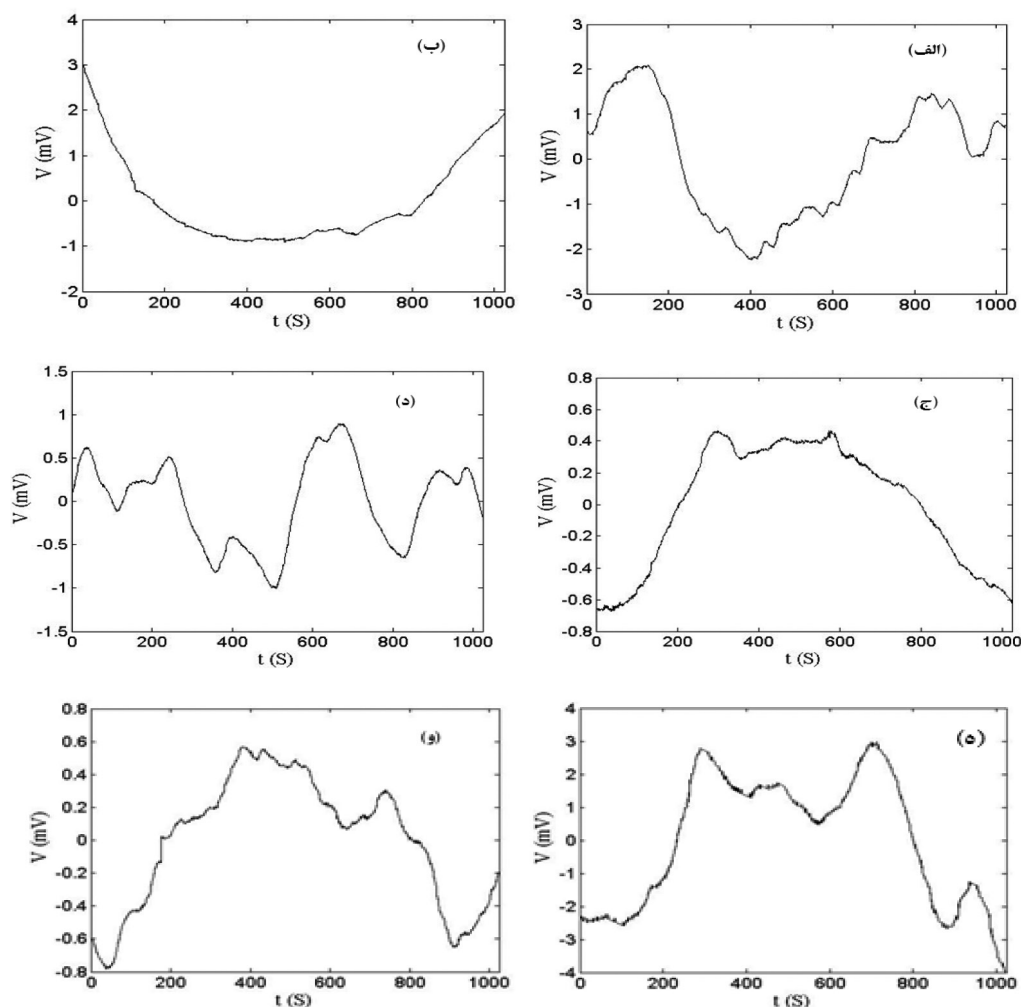


شکل ۱- طرحواره ی چیدمان آزمایش جهت ثبت نوین الکتروشیمیایی.

آزمایشات نوین الکتروشیمیایی با استفاده از دو الکتروود کاری مشابه و الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع مطابق شکل ۱ انجام شدند. برای ثبت پتانسیل و جریان به طور هم زمان از دو مولتی متر دیجیتال با دقت 17μ و $1A\mu$ استفاده شد. زمان نمونه برداری 1024 ثانیه و فرکانس آن 2 هرتز انتخاب شد. محدوده تغییرات فرکانس متناظر با این حالت نمونه برداری بین $1\text{ Hz} - 1\text{ mHz}$ بود که فرکانس $f_{\max} = \frac{1}{2\Delta t}$ و $f_{\min} = \frac{1}{n\Delta t}$ به کمک روابط Max و Min محاسبه شد که در این روابط، N تعداد داده ها و Δt نرخ نمونه برداری می باشد و در نهایت نتایج نوین الکتروشیمیایی با نرم افزار MATLAB تحلیل شدند.

۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نوسانات پتانسیل و جریان آلیاژ NAB در محیط های $3/5\%$ NaCl حاوی 50 ppm و 100 ppm یون سولفید را بر حسب



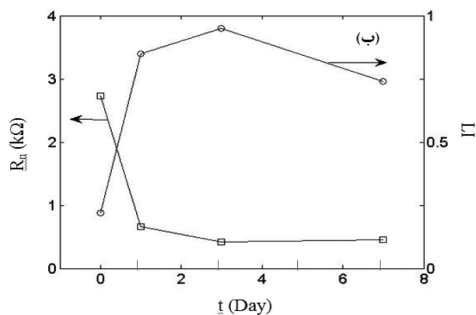
شکل ۲: تغییرات پتانسیل و جریان بر حسب زمان بعد از حذف شیب برای آلیاژ NAB در محیط های $3/5\%$ NaCl حاوی 50 ppm و 100 ppm یون سولفید (الف)، (ج)، (ب)، (د)، (و) پس از ۷ روز غوطه وری، (ه) پس از ۲ ساعت غوطه وری، (ب)، (د)، (و) پس از ۷ روز غوطه وری

حاوی ۵۰ppm یون سولفید نشان می‌دهد که پدیده خوردگی حفره ای در سطح فیلم محافظ رخ می‌دهد. مقاومت نوین نیز در طول این زمان کاهش می‌یابد که بیانگر افزایش سرعت خوردگی می‌باشد. در غلظت ۱۰۰ppm مشاهده می‌شود که شاخص موضعی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و به طور هم‌زمان مقاومت نوین ابتدا کاهش و سپس افزایش کمی یافته است. بنابراین سرعت خوردگی در ابتدا زیاد است ولی با گذشت زمان و جذب بیشتر یون‌های سولفید روی سطح، فیلم متخلخل سولفیدی با خواص حفاظتی کم تشکیل می‌شود [۵].

همان‌طور که بیان شد داده‌های حاصل از نوین الکتروشیمیایی شامل انحرافات DC می‌باشند که باید حذف شود. جدول ۳ پارامترهای محاسبه شده به روش آماری را پس از حذف شیب نشان می‌دهد. پس از حذف شیب مقادیر چولگی و کشیدگی همچنان نشان‌دهنده خوردگی عمومی و خوردگی حفره‌ای هستند و از همه مهم‌تر مقدار شاخص موضعی ثابت و برابر یک می‌شود که نشان‌دهنده خوردگی حفره‌ای است [۲۰ و ۱۳]. بنابراین نمی‌توان از این پارامترها همواره برای تعیین نوع خوردگی استفاده کرد. مقادیر مقاومت نوین نسبت به قبل از حذف شیب تغییرات اندکی می‌کنند ولی روند کاهشی خود را در محیط‌های ۳/۵٪ NaCl + ۵۰ ppm Na₂S و ۳/۵٪ NaCl حفظ کرده و در غلظت ۱۰۰ppm پس از ۷ روز غوطه‌وری افزایش می‌یابد. بنابراین در حوزه زمان، مقاومت نوین پارامتر دقیق‌تری نسبت به سایر پارامترها می‌باشد.

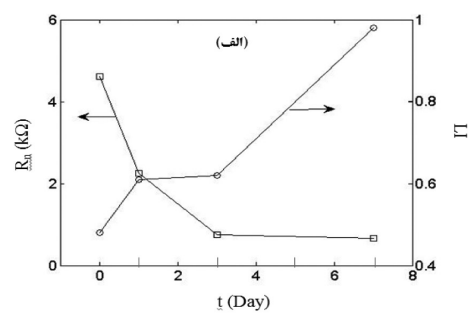
در مجموع، مقاومت نوین در محلول‌های حاوی سولفید سدیم کاهش شدیدتری نشان می‌دهد که می‌توان گفت تهاجم یون‌های سولفید به سطح الکتروود باعث تخریب سطح فیلم محافظ و حتی تشکیل نشدن فیلم محافظ شده است. همچنین، شاخص موضعی تا قبل از حذف شیب می‌تواند پارامتر خوبی برای تعیین نوع خوردگی باشد ولی پس از حذف شیب نمی‌توان از آن برای تعیین نوع خوردگی استفاده کرد. شکل ۳ مقاومت نوین و شاخص موضعی را به صورت تابعی از زمان در محیط آلوده به یون سولفید نشان می‌دهد.

شکل ۴ منحنی‌های PSD پتانسیل و جریان را پس از حذف شیب بعد از ۰ و ۷ روز غوطه‌وری در محیط‌های مختلف نشان می‌دهد. شیب منحنی‌های PSD پتانسیل نوین الکتروشیمیایی در فرکانس‌های بالا نشان‌دهنده نوع و فعالیت خوردگی در سطح الکتروود است



شکل ۳- مقاومت نوین و شاخص موضعی به صورت تابعی از زمان در محیط ۳/۵٪ NaCl حاوی الف) ۵۰ppm و ب) ۱۰۰ppm یون سولفید.

شکل ۲ - ج نشان می‌دهد که نوسان شدیدی در پتانسیل بعد از ۲ ساعت غوطه‌وری (صفر روز) نمونه‌ها در محلول حاوی ۵۰ppm یون سولفید اتفاق نمی‌افتد اما پس از ۷ روز غوطه‌وری نمونه در این محیط، همانگونه که در شکل ۲- د نشان داده شده است نوسانات پتانسیل با دامنه $\pm 1mV$ مشاهده می‌شود. می‌توان گفت فرآیند تشکیل حفرات ناپایدار و نیمه پایدار روی فیلم محافظ در حال رخ دادن است و دامنه نوسانات پتانسیل می‌تواند مربوط به جذب یون‌های سولفید روی فیلم محافظ و مکانیزم شکست و ترمیم فیلم سطحی باشد. افت پتانسیل مربوط به آغاز حفره (به عنوان مرحله اول خوردگی حفره ای) و حداقل نوسان پتانسیل نشان دهنده‌ی پسو شدن مجدد سطح آلیاژ است [۱۸]. با اضافه کردن ۱۰۰ppm به محلول مشاهده می‌شود که پس از ۲ ساعت غوطه‌وری، پتانسیل نمونه در محدوده $\pm 4mV$ نوسان می‌کند (شکل ۲- ه) اما پس از گذشت ۷ روز، دامنه تغییرات پتانسیل به $\pm 8mV$ کاهش می‌یابد که می‌تواند بیانگر تشکیل فیلم روی سطح نمونه‌ها باشد. در این شکل، نوسانات جریان نیز نشان داده شده است. هنگامی که حفره تشکیل می‌شود جریان افزایش پیدا می‌کند و هنگامی که بین رفتن حفره و پسو شدن سطح آلیاژ، پتانسیل افزایش و جریان کاهش می‌یابد [۱۱]. این اتفاقات تا حدودی در منحنی‌های شکل ۲ مشاهده می‌شود البته در بعضی از زمان‌ها نیز این رفتار صادق نیست. بنابراین از روی منحنی‌های پتانسیل و جریان بر حسب زمان نمی‌توان به نتایج مطلوبی رسید. از این رو از روش آماری برای به دست آوردن پارامترهایی نظیر چولگی (Skewness)، کشیدگی (Kurtosis)، شاخص موضعی و مقاومت نوین استفاده می‌شود که این پارامترها در جدول ۲ آورده شده است. مهم‌ترین پارامترهای به دست آمده از روش آماری، مقاومت نوین و شاخص موضعی می‌باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در محیط کلریدی، شاخص موضعی پس از ۱ روز افزایش می‌یابد اما با گذشت زمان، کاهش و در ۷ روز به مقدار ۰/۰۹ می‌رسد. همچنین مقاومت نوین پس از ۱ روز افت شدیدی می‌یابد ولی بعد از آن با سرعت کمتری کاهش می‌یابد که می‌تواند کاهش سرعت خوردگی و ترمیم فیلم محافظ بر روی سطح آلیاژ را نشان دهد. با افزودن ۵۰ppm یون سولفید به محلول در طول این زمان شاخص موضعی از ۰/۴۸ به ۰/۹۸ افزایش می‌یابد که این محدوده برای خوردگی موضعی گزارش شده است [۱۳ و ۱۲]. بنابراین تغییرات شاخص موضعی در محلول

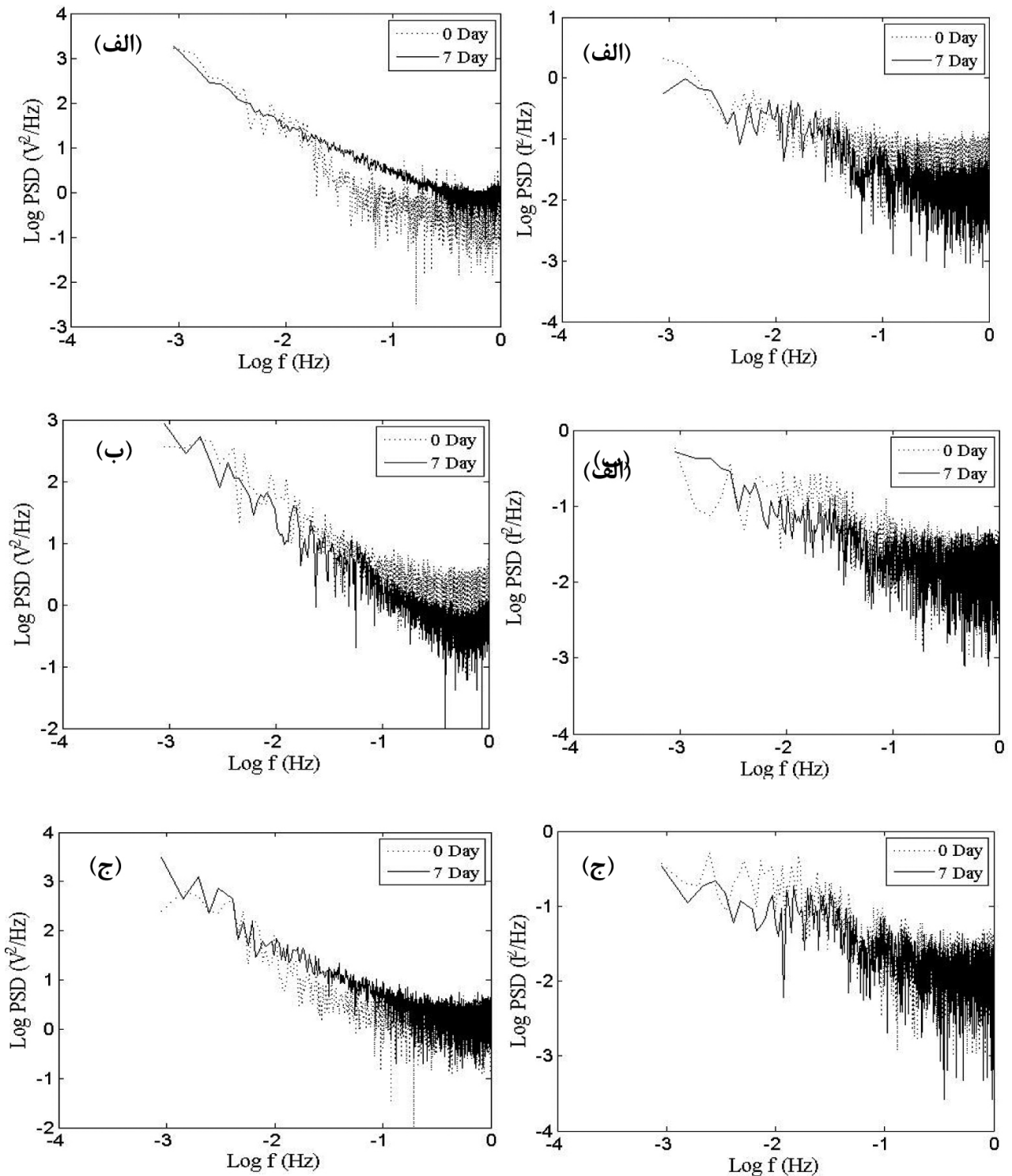


جدول ۴: پارامترهای محاسبه شده از داده های نوین الکتروشیمیایی به روش آماری قبل از حذف شیب در محیط ۳/۵٪ NaCl و ۲/۵٪ NaCl و ۵۰-ppm و ۱۰۰-ppm یون سولفید پس از ۳، ۱، ۰ و ۷ روز غوطه‌وری

پارامتر	زمان	٪۳/۵NaCl				٪۳/۵NaCl + ۵۰ ppm Na ₂ S				٪۳/۵NaCl + ۱۰۰ ppm Na ₂ S			
		روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷
E_{comp} (mV)		-۲۴۴/۳۳	-۲۰۱/۵۸	-۲۲۲/۸۹	-۲۲۱/۰۸	-۲۹۸/۱۴	-۱۵۳/۸۳	-۱۶۲/۲۹	-۱۸۲/۶۶	-۷۷۵/۰۹	-۱۹۸/۲۵	-۲۱۴/۷۷	-۱۹۸/۵۱
I_{coup} (mA)		$-۵/۰۹ \times 10^{-۳}$	$-۵/۹۱ \times 10^{-۳}$	$-۸/۴۹ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۷ \times 10^{-۲}$	$۱/۴۵ \times 10^{-۳}$	$۱/۳۵ \times 10^{-۳}$	$۱/۷۷ \times 10^{-۳}$	$۲/۳۹ \times 10^{-۳}$	$۳/۷۷ \times 10^{-۳}$	$۹/۷۹ \times 10^{-۳}$	$-۷/۲۲ \times 10^{-۳}$	$۱/۲۱ \times 10^{-۳}$
σ_v (mV)		۹/۵۴	۵/۸۱	۲/۸۶	۲/۱۵	۳/۶۸	۲/۳۴	۱/۰۶	۰/۸۸	۲/۳۹	۱/۰۸	۰/۹۹	۰/۵۹
σ_i (mA)		$۱/۴۱ \times 10^{-۳}$	$۱/۹۵ \times 10^{-۳}$	$۱/۳۳ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۳ \times 10^{-۳}$	$۷/۹۷ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۴ \times 10^{-۳}$	$۱/۴۱ \times 10^{-۳}$	$۱/۳۳ \times 10^{-۳}$	$۸/۷۴ \times 10^{-۳}$	$۱/۶۳ \times 10^{-۳}$	$۲/۳۴ \times 10^{-۳}$	$۱/۳۱ \times 10^{-۳}$
E_{skew}		۰/۹۲	-۰/۱۲	۰/۲۱	۰/۴۹	۰/۲۸	-۰/۳۱	۰/۱۲	-۰/۹۷	-۰/۳۱	-۰/۶۴	۰/۵۶	۰/۴۶
I_{skew}		-۰/۳۱	-۰/۴۳	۰/۱۷	-۰/۱۱	-۰/۳۸	-۰/۲۴	۰/۷۸	-۰/۲۱	-۰/۱۷	-۰/۱۳	۰/۲۲	-۰/۲۸
E_{kurt}		۱/۶۹	۲/۴۴	۱/۷۱	۴/۰۱	۱/۶۳	۲/۸۱	۲/۵۸	۳/۱۸	۲/۸۵	۲/۳۸	۲/۰۹	۵/۳۸
I_{kurt}		۸/۱۵	۲/۵۹	۴/۴۵	۲/۷۱	۳/۰۸	۲/۶۴	۲/۰۵	۸/۲۶	۲/۹۲	۵/۱۲	۴/۶۱	۸/۵۱
I_{rms}		$۵/۶۷ \times 10^{-۳}$	$۶/۲۲ \times 10^{-۳}$	$۸/۵۹ \times 10^{-۳}$	$۱/۰۷ \times 10^{-۲}$	$۵/۰۹ \times 10^{-۳}$	$۱/۷۱ \times 10^{-۳}$	$۲/۲۶ \times 10^{-۳}$	$۱/۳۶ \times 10^{-۳}$	$۳/۸۷ \times 10^{-۳}$	$۹/۰۱ \times 10^{-۳}$	$۲/۴۵ \times 10^{-۳}$	$۱/۷۸ \times 10^{-۳}$
LI		۰/۲۴	۰/۳۱	۰/۱۵	۰/۰۹	۰/۴۸	۰/۶۱	۰/۶۲	۰/۹۸	۰/۲۲	۰/۸۵	۰/۹۵	۰/۷۴
R_{ii} (Ω)		۶/۶۵/۹۵	۲۹۷۹/۴۸	۲۱۶۶/۶۷	۲۰۸۷/۳۷	۴۶۱۷/۳۱	۲۲۵۰	۷۵/۷۷	۶۷۱/۷۵	۲۷۳۴/۵۵	۶۶۷/۵۷	۴۲۳/۰۷	۴۵۰/۳۸

۵۰ ppm یون سولفید مشاهده می شود که مقدار شیب از -0.74 به -1.12 کاهش می یابد در نتیجه شیب افزایش پیدا کرده و سرعت خوردگی نیز افزایش می یابد. در غلظت 100 ppm مقدار شیب پس

[۱۸] که این مقادیر در محدوده فرکانس $1-0.05$ هرتز در جدول ۴ آورده شده است. افزایش و کاهش شیب در محلول $3/5\% \text{NaCl}$ شکست و ترمیم فیلم پسیو را نشان می دهد. در محلول حاوی



شکل ۸ منحنی های PSD داده های نویز الکتروشیمیایی پتانسیل (اشکال سمت چپ) و جریان (اشکال سمت راست) پس از حذف شیب در زمان های اولیه و بعد از ۷ روز غوطه وری در محیط های (الف) $3/5\% \text{NaCl}$ ، (ب) $2/5\% \text{NaCl}$ حاوی 50 ppm Na_2S ، (ج) $3/5\% \text{NaCl}$ حاوی 100 ppm Na_2S .

جدول ۳: پارامترهای محاسبه شده از داده‌های نویز الکتروشیمیایی به روش آماری پس از حذف شیب در محیط Na_2S ۵۰ ppm + $NaCl$ ۳/۵٪ و Na_2S ۱۰۰ ppm + $NaCl$ ۳/۵٪ حاوی ۵۰ و ۱۰۰ ppm یون سولفید پس از ۱، ۳ و ۷ روز غوطه وری

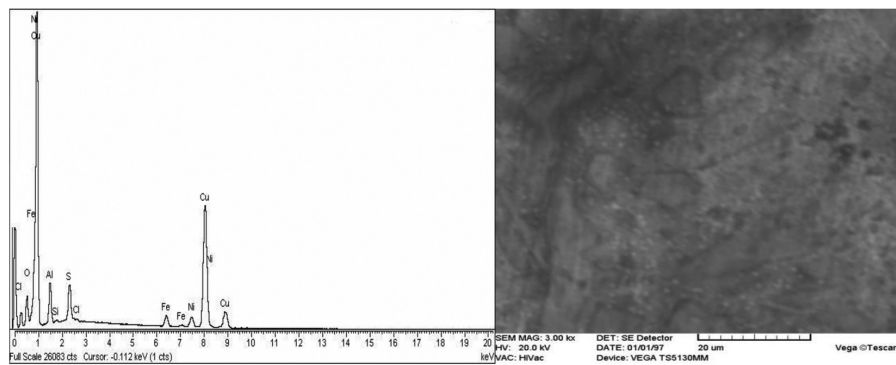
پارامتر	٪۳/۵NaCl				٪۳/۵NaCl + ۵۰ ppm Na ₂ S				٪۳/۵NaCl + ۱۰۰ ppm Na ₂ S			
	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷	روز ۰	روز ۱	روز ۳	روز ۷
E _{coupl} (mV)	۹/۳۴×۱۰ ^{-۴}	-۱/۱۱×۱۰ ^{-۱۴}	۹/۵۴×۱۰ ^{-۱۴}	۹/۴۵×۱۰ ^{-۱۳}	-۷/۱۶×۱۰ ^{-۱۳}	۳/۲۲×۱۰ ^{-۱۳}	۲/۰۵×۱۰ ^{-۱۳}	۹/۵۱×۱۰ ^{-۱۳}	-۳/۷۱×۱۰ ^{-۱۲}	۷/۰۳×۱۰ ^{-۱۳}	-۸/۹۲×۱۰ ^{-۱۳}	۳/۵۸×۱۰ ^{-۱۳}
I _{coupl} (mA)	-۷/۲۷×۱۰ ^{-۱۷}	-۳/۹۵×۱۰ ^{-۱۷}	۹/۵۵×۱۰ ^{-۱۷}	۵/۰۵×۱۰ ^{-۱۷}	۳/۳۵×۱۰ ^{-۱۷}	۲/۰۵×۱۰ ^{-۱۷}	۱/۵۵×۱۰ ^{-۱۷}	-۱/۸۵×۱۰ ^{-۱۹}	۴/۱۷×۱۰ ^{-۱۷}	۱/۱۵×۱۰ ^{-۱۷}	-۳/۶۶×۱۰ ^{-۱۸}	۱/۳۲×۱۰ ^{-۱۷}
σ _v (mV)	۰/۸۵	۲/۸۱	۲/۲۵	۱/۵۷	۲/۸۳	۱/۴۶	۰/۶۲	۰/۳۹	۲/۰۹	۰/۶۸	۰/۸۳	۰/۵۱
σ _i (mA)	۱/۴۰×۱۰ ^{-۴}	۱/۰۲×۱۰ ^{-۳}	۱/۱۳×۱۰ ^{-۳}	۸/۵۹×۱۰ ^{-۴}	۷/۲۲×۱۰ ^{-۴}	۷/۸۱×۱۰ ^{-۴}	۸/۳۳×۱۰ ^{-۴}	۸/۷۹×۱۰ ^{-۴}	۷/۸۲×۱۰ ^{-۴}	۱/۲۸×۱۰ ^{-۳}	۲/۳۳×۱۰ ^{-۳}	۱/۱۶×۱۰ ^{-۳}
E _{skew}	-۰/۲۲	-۰/۸۴	-۰/۸۳	۰/۱۲	-۰/۱۸	-۰/۴۴	۰/۳۴	-۰/۹۱	-۰/۱۷	-۰/۲۶	۰/۱۷	۰/۱۱
I _{skew}	-۰/۳۱	-۰/۱۵	-۰/۱۲	-۰/۱۷	۰/۴۵	-۰/۱۷	-۰/۸۲	-۰/۲۱	۰/۵۴	-۰/۲۷	۰/۲۱	-۰/۳۹
E _{kurt}	۱/۹۹	۳/۲۱	۲/۵۱	۳/۰۶	۲/۱۸	۳/۲۹	۲/۹۴	۱/۹۳	۱/۶۷	۲/۲۱	۱/۶۹	۳/۶۱
I _{kurt}	۸/۶۶	۹/۵۹	۵/۸۹	۳/۰۱	۳/۲۱	۲/۹۲	۲/۸۵	۲/۹۶	۳/۱۹	۹/۰۴	۴/۱۷	۲/۹۶
I _{rms}	۱/۴۰×۱۰ ^{-۴}	۱/۰۲×۱۰ ^{-۳}	۱/۱۳×۱۰ ^{-۳}	۸/۵۹×۱۰ ^{-۴}	۷/۲۲×۱۰ ^{-۴}	۷/۸۱×۱۰ ^{-۴}	۸/۳۳×۱۰ ^{-۴}	۸/۷۹×۱۰ ^{-۴}	۷/۸۲×۱۰ ^{-۴}	۱/۲۸×۱۰ ^{-۳}	۲/۳۳×۱۰ ^{-۳}	۱/۱۶×۱۰ ^{-۳}
LI	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱	۱
R _n (Ω)	۶۰۷۱/۴۲	۲۵۸۵/۸۲	۱۹۹۱/۱۵	۱۸۲۷/۷۱	۳۹۱۹/۶۶	۱۸۶۹/۳۹	۷۶۰/۵۸	۴۵۳/۶۶	۲۶۷۲/۶۳	۵۳۷/۰۳	۳۶۴/۴۷	۴۴۳/۹۶

تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM و آنالیز EDS مربوط به سطح خورده شده آلیاژ برنز آلومینوم نیکل دار در شکل ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود عنصر مخرب گوگرد در طیف آنالیز سطح خورده شده آلیاژ حضور دارد و با بالا رفتن غلظت یون سولفید شدت پیک افزایش می یابد. از سوی دیگر، در حضور ۵۰ ppm یون سولفید، عنصر آلومینوم در سطح مشاهده می شود ولی در حضور ۱۰۰ ppm یون سولفید، شدت این پیک کاهش یافته است بنابراین می توان گفت که فیلم محافظی که احتمالاً Al_2O_3 بوده است در این غلظت تشکیل نمی شود. با توجه به تصاویر SEM نیز می توان گفت که در حضور ۵۰ ppm مورفولوژی تخریب سطح آلیاژ به صورت پارگی های سطحی در فیلم محافظ می باشد و در غلظت ۱۰۰ ppm یون سولفید فیلم متخلخل سولفیدی تشکیل می شود.

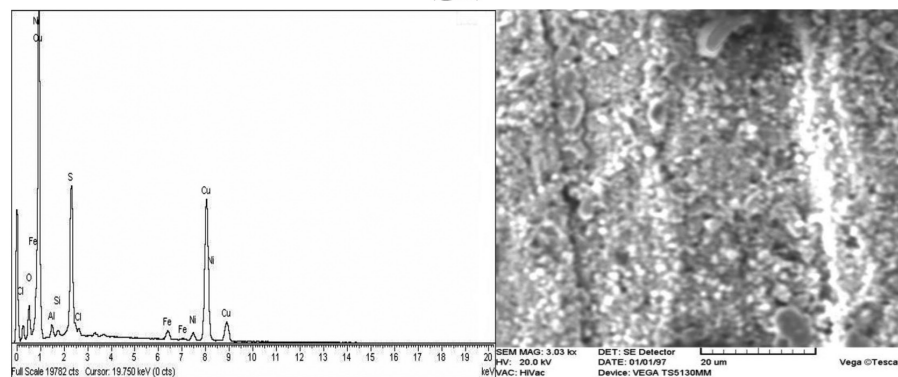
از ۱ روز غوطه وری کاهش یافته ولی بعد از آن مقدارش افزایش می یابد که این نشان دهنده کاهش سرعت خوردگی و تشکیل فیلم با خواص حفاظتی کم روی سطح آلیاژ می باشد. زیرا پس از اضافه کردن ۱۰۰ ppm یون سولفید مقدار شیب به شدت کاهش یافته و این تخریب سریع سطح آلیاژ و تشکیل نشدن فیلم محافظ را نشان می دهد. همچنین در غلظت ۵۰ ppm مقدار شیب به طور منظم کم شده است که به پدیده خوردگی حفره ای نزدیک می شود [۱۸ و ۱۹]. تغییرات شیب PSD جریان مانند تغییرات شیب PSD پتانسیل است که در غلظت ۵۰ ppm با افزایش زمان غوطه وری این مقدار افزایش پیدا میکند و به خوردگی حفره ای نزدیک می شود و در غلظت ۱۰۰ ppm در اوایل غوطه وری شیب افزایش پیدا کرده ولی پس از ۷ روز شیب کمی کاهش پیدا می کند. رفتار مشابهی مانند مقاومت نوین دارد که تطابق خوب دو روش آماری و طیفی را نشان می دهد.

جدول ۵: مقادیر شیب منحنی های PSD نوین الکتروشیمیایی و R_{sn}^0 پس از حذف شیب در محیط های ۳/۵% NaCl و ۳/۵% NaCl حاوی یون سولفید طی ۷ روز غوطه وری.

پارامتر زمان	۳/۵% NaCl + ۱۰۰ ppm Na ₂ S		۳/۵% NaCl + ۵۰ ppm Na ₂ S		۳/۵% NaCl				
	m_i	m_v	m_i	m_v	m_i	m_v			
روز ۰	۲۱۹۱/۵۳	-۰/۸۱	-۰/۶۱	۳۸۴۵/۳۸	-۰/۶۴	-۰/۶۹	۸۶۳۲/۷۹	-۰/۵۷	-۰/۵۸
روز ۱	۵۵۳/۵۸	-۰/۹۵	-۰/۹۲	۲۴۷۸/۰۷	-۰/۷۳	-۰/۶۶	۳۵۴۱/۲۸	-۰/۸۳	-۰/۹۳
روز ۳	۳۸۲/۴۷	-۰/۹۸	-۰/۹۱	۱۱۴۳/۳۱	-۰/۷۵	-۰/۸۷	۲۲۵۶/۶۲	-۰/۷۶	-۰/۸۵
روز ۷	۴۸۵/۸۴	-۰/۹۲	-۰/۸۰	۶۹۶/۵۶	-۰/۹۰	-۱/۰۹	۲۰۲۱/۳۷	-۰/۸۴	-۰/۹۱



(الف)



(ب)

شکل ۵: تصویر SEM و طیف EDS مربوط به سطح خورده شده آلیاژ NAB در محیط های حاوی (الف) ۵۰ ppm و (ب) ۱۰۰ ppm یون سولفید.

نتیجه گیری

در این تحقیق، رفتار خوردگی آلیاژهای برنز آلومینیم نیکل دار در محلولهای ۳/۵٪ NaCl و ۳/۵٪ NaCl حاوی ۵۰ ppm و ۱۰۰ ppm یون سولفید توسط نوین الکتروشیمیایی ارزیابی شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱. پارامترهای محاسبه شده در دو حوزه زمان و فرکانس، پارامترهای مطمئن تری نسبت به تحلیل منحنیهای پتانسیل زمان نوین الکتروشیمیایی می باشند زیرا می توانند اطلاعاتی در مورد نوع خوردگی و فیلم سطحی به دست دهند.
۲. شاخص موضعی در محلول حاوی ۵۰ ppm یون سولفید با گذشت زمان به مقدار یک نزدیک می شود که می تواند نشان دهنده خوردگی حفره ای باشد.

۳. افزایش شیب منحنیهای دانسیته توان طیفی پتانسیل در محلول حاوی ۵۰ ppm یون سولفید با گذشت زمان می تواند مشخصه ی افزایش سرعت خوردگی و رسیدن مقدار شیب به ۱/۱۳- می تواند بیان کننده خوردگی حفره ای باشد.
۴. افزایش کم مقاومت نوین و هم چنین مقدار شیب منحنیهای دانسیته توان طیفی در غلظت ۱۰۰ ppm یون سولفید پس از ۷ روز غوطه وری، می تواند بیانگر تشکیل فیلم متخلخل سولفیدی باشد.
۵. بررسیهای میکروسکوپی آلیاژ نشان داد که در غلظت ۵۰ ppm یون سولفید فیلم محافظ دچار پارگیهای سطحی شده و در غلظت ۱۰۰ ppm فیلم متخلخل سولفیدی تشکیل شده است.

مراجع

- [1] H. Chen, Ch. Liang, Z. Wei, Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-aluminum bronze, Trans. Nonferrous Met. SOC.China, Vol.17, 2007, Pp. 1254-1258.
- [2] P. Suryt, H. R. Oswald, On the corrosion behavior of individual phases present in aluminum bronzes, Corrosion Science, Vol. 12, 1972, Pp. 77-90.
- [3] S.M. Sayed, E.A. Ashour, G.I. Youssef, Effect of sulfide ions on the corrosion behavior of Al-brass and Cu10Ni alloys in salt water, Materials Chemistry and Physics, Vol. 78, 2003, Pp. 825-834.
- [4] K. Rahmouni, M. Keddou, A. Srhiri, H. Takenouti, Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions, Corrosion Science, Vol. 47, 2005, Pp. 3249-3266.
- [5] S.J. Yuan, S.O. Pehkonen, Surface characterization and corrosion behavior of 70/30 Cu-Ni alloy in pristine and sulfide-containing simulated seawater, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 1276-1304.
- [6] M. Curioni, R.A. Cottis, M. Di Natale, G.E. Thompson, Corrosion of dissimilar alloys: Electrochemical noise, Electrochimica Acta, Vol. 56, 2011, Pp. 6318-6329.
- [7] S.V. Muniandy, W.X. Chew, C.S. Kan, Multifractal modelling of electrochemical noise in corrosion of carbon steel, Corrosion Science, Vol. 53, 2011, Pp. 188-200.
- [8] R.A. Cottis, S. Turgoos, Electrochemical noise measurements – A theoretical basis, Materials Science Forum, Vol. 192, 1995, Pp. 663-672.
- [9] H. Song, V. Saraswathy, Corrosion monitoring of reinforced concrete structures, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 2, 2007, Pp. 1-28.
- [10] A. Naguib, F. Mansfeld, Evaluation of corrosion inhibition of brass in chloride media using EIS and ENA, Corrosion Science, Vol. 43, 2001, Pp. 2147-2171.
- [11] S. Girija, U. KamachiMudali, H.S. Khatak, The application of electrochemical noise resistance to evaluate the corrosion resistance of AISI type 304 SS in nitric acid, Corrosion Science, Vol. 49, 2007, Pp. 4051-4068.
- [12] D. k. Eden, B. S. Skerry, Characterisation of coatings performance using electrochemical noise analysis, Progress in Organic Coatings, Vol. 19, 1991, Pp. 379-396.

- [13] ج. نشاطی، م.ع. خضرابی، تکنیک های نوین الکتروشیمی در خوردگی و کاربرد آنها در نانوفناوری، ۱۳۸۸، تهران، انتشارات پژوهشگاه صنعت نفت.
- [14] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media, *ElectrochimicaActa*, Vol. 46, 2001, Pp. 3651–3664.
- [15] K.H. Na, S.L. Pyun, Comparison of susceptibility to pitting corrosion of AA2024-T4, AA7075-T651 and AA7475-T761 aluminium alloys in neutral chloride solutions using electrochemical noise analysis, *Corrosion Science*, Vol.50, 2008, Pp. 248–258.
- [16] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. Raghbi-Boroujeni, Analysis of electrochemical noise data in both time and frequency domains to evaluate the effect of ZnO nanopowder addition on the corrosion protection performance of epoxy coatings, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.
- [17] F.Safizadeh, E.Ghali, Monitoring passivation of Cu–Sb and Cu–Pb anodes during electrorefining employing electrochemical noise analyses, *ElectrochimicaActa*, Vol. 56, 2010, Pp. 93–101.
- [18] S. Girija, U. KamachiMudali, V.R. Raju, R.K. Dayal, H.S. Khatak, Baldev Raj, Determination of corrosion types for AISI type 304L stainless steel using electrochemical noise method, *Materials Science and Engineering*, Vol. 407, 2005, Pp. 188–195.
- [19] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochemical noise analysis (ENA) for active and passive systems in chloride media, *ElectrochimicaActa*, Vol. 46, 2001, Pp. 3651–3664.
- [20] F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, A. Nagiub, Concerning trend removal in electrochemical noise measurements, *Corrosion Science*, Vol. 43, 2001, Pp. 341-352.

