

مطالعه رفتار خوردگی آلیاژ عملیات حرارتی شده برنز آلومینیوم نیکل (C95500) در محلول 3.5% NaCl و اثر ریزساختار

عباس عباسیان^{۱*}، علی داودی^۲، بهمن کروجی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، گروه مواد و پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

^۲ دانشیار، گروه مواد و پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

^۳ استادیار، گروه مواد و پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

* نویسنده مسئول: Abbasian_met_en@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۸/۰۵

چکیده:

اثر میکروساختار آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) روی فعل و انفعالات سطح و رفتار خوردگی آن در محلول 3.5% NaCl با استفاده از آزمون های الکتروشیمیایی با جریان متناوب (AC) و جریان مستقیم (DC) انجام شده است. آلیاژ در سیکل های متفاوتی به پیشنهاد صنعت شامل کوئینچ: سرد کردن در آب، نرماله: سرد کردن در هوا و پیرسازی: حرارت دادن مجدد به نمونه ها، عملیات حرارتی شدند. میکروساختار نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ نوری (OM) مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داد که افزایش فاز β' و کاهش فاز γ_2 (یا δ) در نمونه کوئینچ شده منجر به افزایش مقاومت به خوردگی و کاهش فعالیت سطح شده است. دلیل آن تشکیل لایه محافظ از اکسیدها و هیدروکسی کلرید ها با چسبندگی عالی، ضخامت بالا و تخلخل مناسب که در آزمون های امپدانس خود را بهتر نشان می دهند و هم چنین کاهش مکان های تشکیل خوردگی انتخابی نیز از موارد دیگر است. امپدانس در پتانسیل خوردگی (OCP) نشان داد که با افزایش زمان غوطه وری و تشکیل لایه محافظ ضخیم به این افزایش مقاومت به خوردگی کمک شده است. نمونه E که حاصل از عملیات حرارتی کوئینچ است دارای بهترین مقاومت به خوردگی است. علت آن تشکیل لایه ضخیم در زمان های غوطه وری طولانی (۷۲ ساعت) و هم چنین تشکیل لایه دوم با ضخامت و زبری خوب که مزید بر علت شده و مقاومت به خوردگی بسیار مناسبی را فراهم می کند. در واقع با توجه به فعالیت بالای سطح نمونه E در لحظات اولیه می توان بیان کرد که سطح، یک نوع رفتار حفاظت آندی را در زمان های طولانی تر دارد.

کلمات کلیدی: امپدانس، آلیاژ برنز آلومینیوم-نیکل، عملیات حرارتی، میکروساختار، محلول 3.5% NaCl.

Studies corrosion behavior of heat treated nickel-aluminum bronze (C95500) alloy in 3.5% NaCl solution and effect of microstructure

A. Abbasian^{1*}, A. Davoodi², B. Koruji³

¹ M. Sc, Student, Materials and Polymers Engineering Department, Hakim Sabzevari University

² Associate professor, Materials and Polymers Engineering Department, Hakim Sabzevari University

³ Assistant professor, Materials and Polymers Engineering Department, Hakim Sabzevari University

* Corresponding Author: : Abbasian_met_en@yahoo.com

Submission: 2013, 09, 12 Acceptance: 2014, 10, 27

Abstract:

The effect of microstructure of nickel-aluminum bronze alloy (C95500) on the interaction of the surface and its corrosion behavior in 3.5% NaCl solution has been investigated by alternative current (AC) and direct current (DC) electrochemical tests. The Alloy was heat treated in different heating cycles to the industrie's offer including quenching: cooling in water, normalizing: cooling in air and aging: reheating to samples. Microstructure of the specimens by optical microscopy (OM) has been studied. Results showed that the increase phase β' and reduce phase γ_2 (or δ) in quenched samples, leading to increase corrosion resistance and reduce surface activity. that is due to the formation of a protective layer of oxides and hydroxychlorides with excellent adhesion, thickness and proper porosity that showed themselves at impedance tests as well as at reducing the locations formation of selective corrosion from the items is optional. Impedance at the corrosion potential (OCP) showed, with increasing immersion time a thicker protective layer formed. That was effective in higher corrosion resistance. Sample E that is the result of quench heat treatment has the best corrosion resistance. That is due to the formation of a thick layer at longer immersion time (72 h) as well as formation double-layer with good thickness and roughness provides very good corrosion. In fact, regard to the high activity surface E in the early moments can be expressed surface, that has an anodic protection behavior at longer time.

Keywords: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); nickel-aluminum bronze alloy ; heat treatment; microstructure; 3.5% NaCl solution.

۱- مقدمه

که راجع به خوردگی آب دریای NAB ها صورت گرفته انجام شده است. تشکیل Cu_2O باعث کاهش جریان در پتانسیل های نسبتاً بالا می شود و رشد این لایه باعث افزایش شدید پتانسیل و به مقدار بسیار کم هم افزایش جریان می شود. [۱۰].

در تحقیق حاضر تاثیر شرایط مختلف عملیات حرارتی روی رفتار خوردگی آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل با استفاده از آزمون های پتانسیل مدار باز (OCP) و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) هر کدام با ۳ مرتبه تکرار مورد مطالعه قرار گرفته است. اثر فرآیند های عملیات حرارتی در طول خوردگی و مشخصات میکروساختار با استفاده از میکروسکوپ نوری ارزیابی شده است. مشاهده شد که کوئینچ کردن از دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد در آب ۲۷ درجه سانتی گراد اثر قابل توجهی در افزایش مقاومت به خوردگی دارد.

۲- مواد و روش تحقیق

آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل با ترکیب شیمیایی مشخص شده در جدول ۱ از شرکت صنعتی طوس دریا جهت انجام آزمون های عملیات حرارتی و خوردگی تهیه شده است. پس از دریافت میله آلومینیوم برنزی از شرکت، نمونه ها در اندازه های $6*9*3$ cm جهت آزمون های عملیات حرارتی برش داده شدند. سیکل های عملیات حرارتی استفاده شده در این تحقیق بر مبنای پیشنهاد صنعت می باشد که در جدول ۲ قابل مشاهده است. نمونه ها برای تشخیص بهتر با استفاده از سمبه به شرح as(Blank), A, D, E, F نام گذاری شدند. نمونه های مورد آزمایش تا سمباده شماره ۳۰۰۰ برای مشاهده ریزساختار متالوگرافیکی قبل از هر آزمون صیقل کاری شدند، برای آزمون های خوردگی الکتروشیمیایی تا سمباده شماره ۱۰۰۰ برای همه نمونه ها جهت یکسان بودن سطح در مراحل انجام آزمون استفاده شده است. محلول اچانت مورد استفاده طبق استاندارد به کار رفته در ASM Handbook vol 9 شامل ترکیب $5gFeCl_3 + 25ml HCl + 50ml H_2O$ می باشد. هم چنین از محلول 3.5% NaCl نیز جهت مطالعات الکتروشیمیایی استفاده شده است. اندازه گیری های الکتروشیمیایی در یک سل ۳ الکترودی مرسوم شامل یک الکتروود کار (نمونه های مورد آزمایش)، یک الکتروود کالومل اشباع (SCE) و یک الکتروود پلاتین به ترتیب به عنوان

برنزه های آلومینیوم نیکل به عنوان NAB شناخته می شوند و از سری آلیاژهای پایه مس هستند که عموماً دارای 9-12% Al و تا 6% Ni, Fe و هم چنین حداکثر 3.5% Mn هستند. مقاومت به خوردگی و چقرمگی بالای این آلیاژ، آن را یکی از پر کاربردترین آلیاژها در صنایع دریایی خصوصاً پره های کشتی ها و قایق های تند رو کرده است [۲، ۱]. آلومینیوم برنزه ها هم به صورت کار شده و هم ریختگی تولید می شوند و دارای خواص مکانیکی مناسبی هستند. میکروساختار آلیاژ شامل محلول جامد غنی از Cu است که به عنوان فاز α شناخته می شود، فاز β' یا β مارتنزیتی هم که توسط فاز یونکتوئید لایه ای و یک سری فازهای بین فلزی k احاطه شده است. ترکیبات بین فلزی، فاز k_{II} غنی از Fe و رزی شکل است که به صورت کروی نیز دیده می شود و در مرز β/α توزیع می شود، فاز k_{III} لایه ای شکل است و غنی از Ni، در مرز فاز β/α تشکیل می شود و فاز k_{IV} که رسوبات ریز غنی از Fe است در فاز α تشکیل می شود. مقاومت به خوردگی آب دریایی این آلیاژ با کنترل میکروساختار می تواند بهینه شود. تحقیقات نشان می دهد که خوردگی آلیاژ با تشکیل فاز β' ارزیابی می شود که در مقایسه با فاز α نقش آندی را بازی می کند [۳، ۴]. هم چنین مشاهده شده است که عملیات حرارتی در بهبود خوردگی تاثیر بسزایی دارد و مقاومت به خوردگی با سکانس های عملیات حرارتی شامل پیرسازی، کوئینچ، نرماله و آنیل بهتر می شود. مشخصات میکروساختار نشان می دهد که در کوئینچ همه فاز β به β' تبدیل می شود و پیرسازی در رسوب فازهای k نتیجه می شود. از طرف دیگر آنیل منجر به انتقال β مارتنزیتی به α و k می شود [۵-۷]. گزارشات نشان می دهد که آلیاژ از خوردگی فاز انتخابی بین فاز α و رسوبات بین فلزی k و خوردگی شیاری با تشکیل سل غلظتی از یون های مس رنج می برد. مقاومت به خوردگی آلیاژ ارتباط مستقیمی به تشکیل اکسید های سطحی از جمله اکسیدهای Cu و Al دارد [۸، ۹]. در اثر در معرض گذاری طولانی در آب دریا یک سری هیدروکسی کلریدهای مثل $Cu_2(OH)_3Cl$ و $Cu(OH)Cl$ روی سطح آلیاژ تشکیل می شوند. این اکسیدها باعث افزایش مقاومت به خوردگی برنز آلومینیوم نیکل در آب دریا می شود [۴، ۷]. تحقیقات اندکی راجع به مطالعه عملیات حرارتی آلیاژ و خوردگی قطعات عملیات حرارتی شده بر خلاف مطالعات گسترده ای

جدول ۱- ترکیب شیمیایی آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) (%wt) بعد از ریخته گری

material	Element Composition (wt%)								
	Cu	Ni	Al	Fe	Zn	Pb	Sn	Mn	Si
Nickel-aluminum bronze alloy (C95500)	Bal.	4.8	10.3	4.5	<0.01	<0.01	0.018	0.9	0.06

α می شود (شکل ۲b) که اگر آلیاژ از همین دما در آب کونچ شود ریزساختار به α' ، β و δ انتقال می یابد زیرا در اثر سریع سرد کردن فاز δ فرصت تبدیل پیدا نمی کند و در ساختار باقی می ماند (شکل ۲c). گزارشات بیان می کند که همیشه اولین فاز ایجاد شده ممکن است β نباشد بلکه ممکن است β از مذاب و δ یا k_1 ایجاد شود، این موضوع را می توان در واکنش روبرو مشاهده کرد [۱۴]:



پیرسازی این دو نوع عملیات نیز خود دارای ریزساختار مشخص شده ای از تشکیل فاز k_{iv} و k_{ii} و δ است و دلیل آن نیز به آزاد شدن عناصر آلیاژی Fe، Ni، و Mn بر می گردد [۷، ۱۲]، زیرا فازهای ایجاد شده در فرآیند پیرسازی k_{iv} و k_{ii} و δ است [۳، ۱۵] که خود دارای مقدار زیادی از این عناصر هستند که می توان در شکل های ۲ (e و d) این نتایج را مشاهده کرد. دمای پیرسازی ۵۰۰ درجه سانتی گراد برای انجام این آزمون ها به کار گرفته شد. سرد کردن آهسته و نکه داری طولانی در این دما باعث تمایل به تجزیه فاز β به یوکتوئید ترد $\alpha + \delta$ می شود [۳] که این فاز در شکل ۲ (e) مشاهده نمی شود چون سرد کردن آهسته در هوا باعث تبدیل همه فاز δ به فازهای بین فلزی شده است. اما اگر از دمای ۹۰۰ درجه کونچ اتفاق بیفتد، فاز δ فرصت تبدیل پیدا نمی کند و در ساختار باقی می ماند که اگر پیرسازی نیز روی آن انجام شود (شکل ۲ d) باعث از بین رفتن این فاز نخواهد شد. بلکه در مواردی باعث افزایش δ نیز می شود.

جدول ۲- فرآیند های عملیات حرارتی اعمال شده به آلیاژ C95500

عملیات	نام نمونه	زمان نکه	دمای نکه	زمان بازپخت	دمای بازپخت
کونچ در آب 27°C	E	30 min	900°C	---	---
نرماله در هوا	D	30 min	900°C	---	---
کونچ در آب 27°C	A	30 min	900°C	2 hour	500°C
نرماله در هوا	F	30 min	900°C	2 hour	500°C

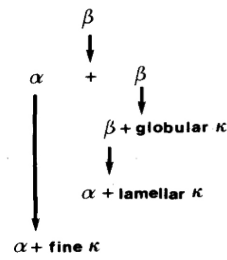
نمونه as-cast همانطور که در شکل ۲ a مشاهده شد دارای ریزساختاری شامل فازهای k_{iii} ، k_{ii} ، β' ، α ، و k_{iv} است. ریزساختار نمونه های A و E نیز شامل فازهای β' ، k_{ii} ، α ، و δ می شود، کسر حجمی این فازها را می توان در شکل ۳ (a و b و c) مشاهده کرد، که طبق روش (point-counting) ASTM Specification E562 و هم چنین به وسیله نرم افزار imageJ بدست آمده است، محاسبات انجام شده بعد از ۵ بار تکرار پذیری و از ۵ تصویر متفاوت هستند. معادله مرسوم برای اندازه گیری کسر حجمی در زیر آمده است [۱۶]:

$$P_P = \frac{\sum P_{\alpha}}{P_T} = \frac{\sum P_{\alpha}}{nP_0} \quad (2)$$

الکتروود شمارنده و مرجع جهت انجام آزمون های خوردگی به کار گرفته شدند. از دستگاه پتانسیواستات مدل IVIUM هم برای همه اندازه گیری های الکتروشیمیایی استفاده شده است. از نمونه ها در زمان های ۰، ۳، ۶، ۱۲، ۲۴، ۳۶، ۴۸ و ۷۲ ساعت آزمون الکتروشیمیایی گرفته شد. برای اندازه گیری مقاومت پلاریزاسیون خطی، پتانسیل الکتروود از -10mV تا +10mV با نرخ رویش 0.5mV/s اطراف پتانسیل خوردگی اسکن شد، اندازه گیریهای امپدانس (EIS) با استفاده از سیگنال های AC با دامنه 10mV برای محدوده پتانسیلی از 0.01Hz تا 100kHz در پتانسیل خوردگی انجام شده است. نرم افزار EIS Analyzer نیز برای منطبق کردن نتایج آزمایشگاهی با اندازه گیریهای EIS با استفاده از مدار معادل مناسب انجام گرفته است. میکروسکوپ نوری (OM) مدل Olympus برای تحقیق و بررسی ریزساختار نمونه های عملیات حرارتی شده آلیاژ برنز آلومینیوم نیکل (C95500) به کار برده شده است.

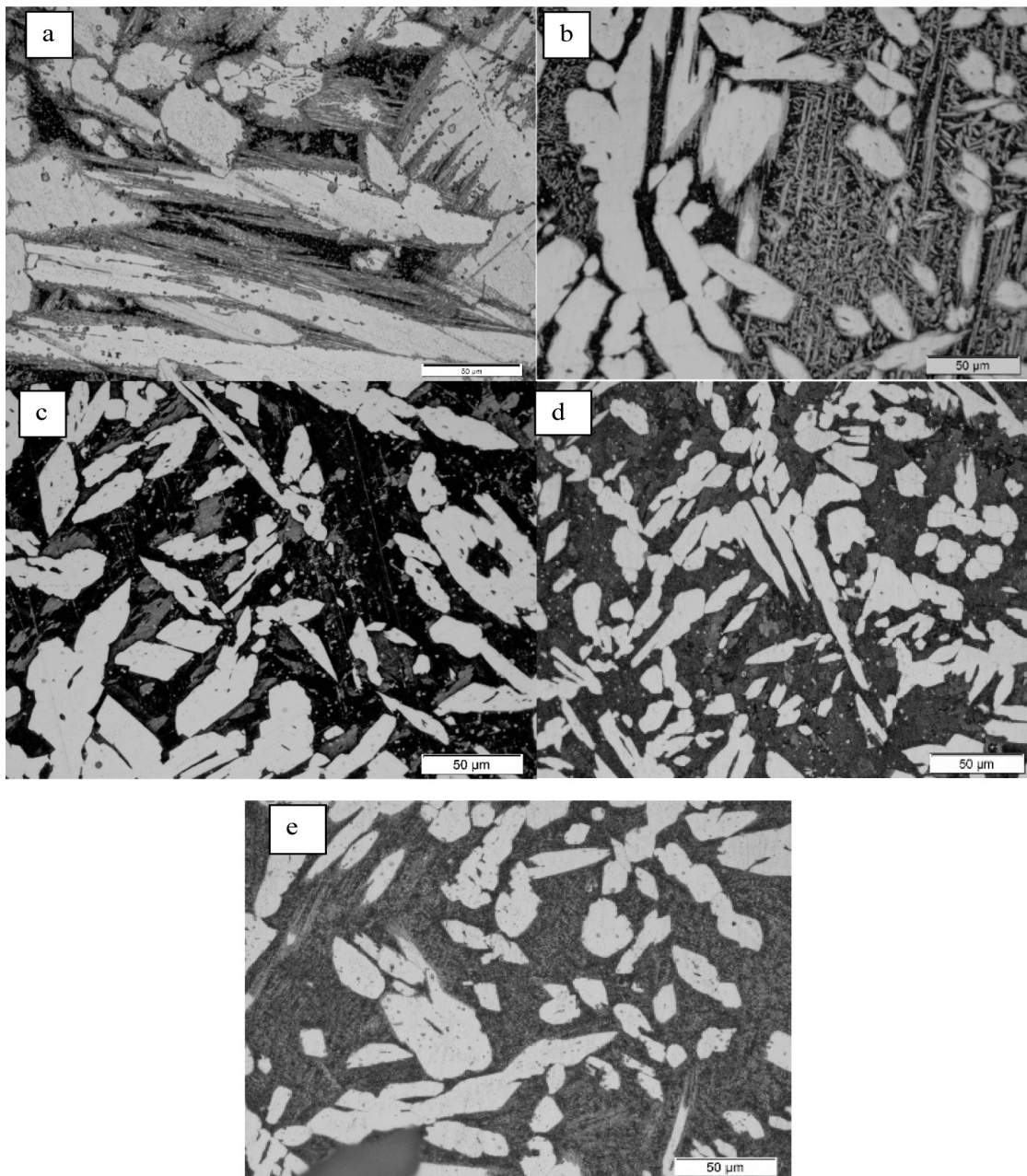
۳- نتایج و بحث

تاثیر عملیات حرارتی بر میکرو ساختار یک آلیاژ برنز آلومینیوم- نیکل (C95500) ریخته گری شده در قالب ماسه ای، طبق تکنیک های متالوگرافیکی مشخص شد، شامل نواحی اچ شده سفید رنگ فاز α ، که محلول جامد غنی از مس و دارای ساختار کریستالی fcc است، نواحی مارتزیتی اچ شده سیاه β' که توسط فازهای یوکتوئیدی لایه ای و یک سری فاز های k بین فلزی احاطه شده است [۳، ۶، ۱۱، ۱۲]. در آلیاژ ریخته گری در حین سرد شدن همه فاز β که دارای ساختار bcc است به فاز های α و β' انتقال می یابد و سپس با هم به فازهای بین فلزی k تبدیل می شوند [۱۱]. در همه سرعت های سرد کردن اولین فاز k از β جوانه می زند فاز α است [۱۳]. گزارش شد که روند سرد شدن آلیاژ as-cast متفاوت است و آلیاژ مورد مطالعه بر اساس شکل ۱ سرد شده است زیرا در ساختار نشان داده شده در شکل ۲ (a) فاز k_{iii} مشاهده نمی شود [۵، ۱۱]. اما آنچه حائز اهمیت است این است که به دلیل کمبود عنصر آلیاژی Mn در ساختار، فاز δ نیز وجود دارد و به این علت در ساختار as-cast مشاهده نمی شود که سرعت سرد کردن آهسته باعث تبدیل آن به فازهای دیگر می شود [۱۴]. فاز k_{ii} رزهای دندریتی کوچکی هستند که در مرز β/α به وجود می آیند. فاز k_{iii} هم می تواند به صورت لایه ای و هم به صورت کره ای (لایه ای خفیف شده) مشاهده شود که به صورت فاز غنی از (NiAl) Ni توصیف می شود و به صورت طبیعی در مرز β/α رشد می کند. فاز k_{iv} رسوبات ریزی است که در فاز α تشکیل می شود و به صورت فاز غنی از Fe در نظر گرفته می شود [۱۲]. میکروساختارهای نمونه ها قبل و بعد از عملیات حرارتی در شکل ۲ (a-e) نشان داده شده است. این شکلها نشان می دهند که حرارت دادن تا دمای ۹۰۰ درجه و سپس سرد کردن در هوا منجر به تشکیل α ویدمنشتان به همراه فاز



شکل ۱- شماتیک استحاله آلیاژ حین سرد شدن

که در اینجا n تعداد فیلدها و P_0 تعداد نقاط شبکه را نشان می‌دهد، بنابراین PT برابر با تعداد کل نقاط آزمون می‌شود. مقدار P_p می‌تواند برای همه فیلدها تعیین شود. در این روش از تعداد ۱۰۰ نقطه برای اندازه‌گیری کسر حجمی استفاده شده است. به منظور مشخص شدن رفتار خوردگی یکنواخت (انتخابی) تکنیک طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) برای هر نمونه به کار گرفته شده است.



شکل ۲ - (a) ریزساختار نمونه اچ شده as-cast با بزرگنمایی ۵۰x؛ (b) ریز ساختار اچ شده D عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در هوا نرماله یا سرد شده است، بزرگنمایی ۵۰x؛ (c) ریز ساختار اچ شده E عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه و سپس در آب کوئینچ شده است، بزرگنمایی ۵۰x؛ (d) ریزساختار اچ شده A عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد و سپس در آب کوئینچ شد، در مرحله دوم همین نمونه در ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت بازپخت شد با بزرگنمایی ۵۰x؛ (e) ریزساختار اچ شده F عملیات حرارتی شده در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد و سپس در هوا سرد شد، در مرحله دوم همین نمونه در ۵۰۰ درجه به مدت ۲ ساعت بازپخت شد با بزرگنمایی ۵۰x

تشکیل $i(\omega)^n$ دلالت دارد که خود p ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) هم مربوط به ظرفیت خازن است. پارامتر n مربوط به خشن شدن سطح می شود و ω فرکانس زاویه ای است [۲۳, ۲۲]. به منظور ارزیابی لایه ی شامل محصولات خوردگی مقدار CPE باید به مقدار ظرفیت خازن (C) ربط پیدا کند. یکی از قابل قبول ترین رابطه ها برای محاسبه ظرفیت خازنی از مقدار CPE به صورت زیر تعریف می شود [۲۳, ۱۷]:

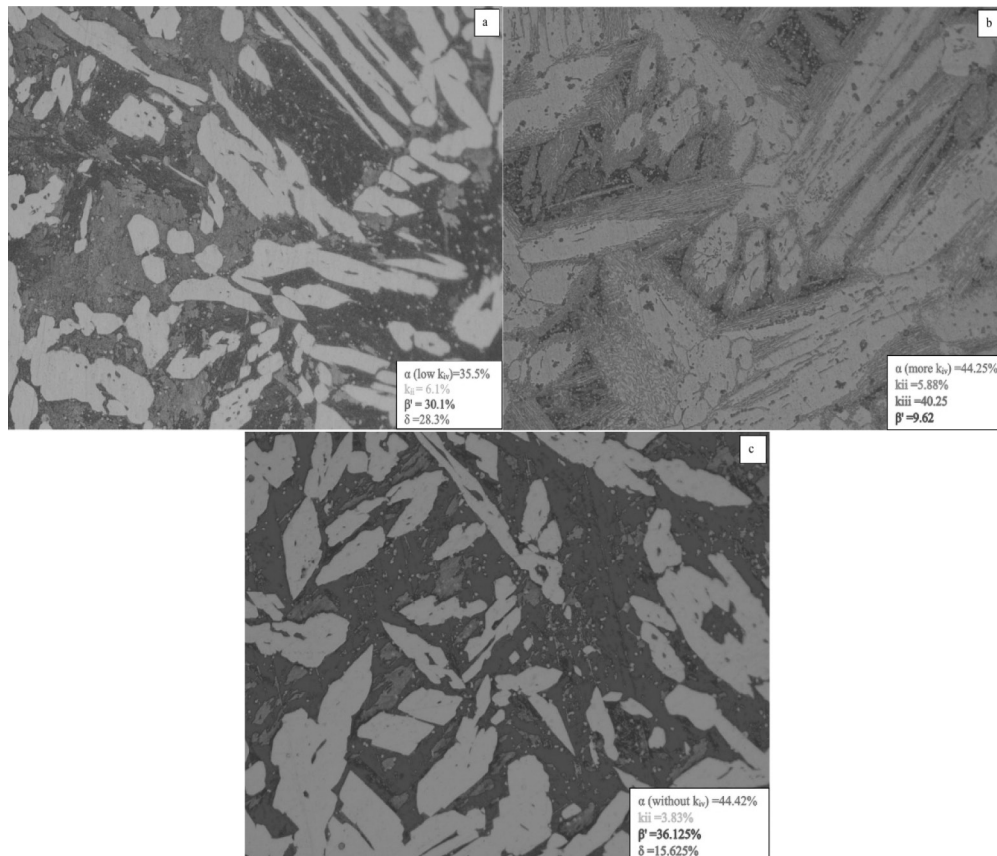
$$IE_p = 1 - \frac{i_{corr}^{inh}}{i_{corr}^0} \quad (3)$$

اما، جالب است بیان شود که ظرفیت خازنی به صورت معکوس نسبت به ضخامت فیلم سطحی بر طبق معادله زیر هم تعریف می شود [۲۳]

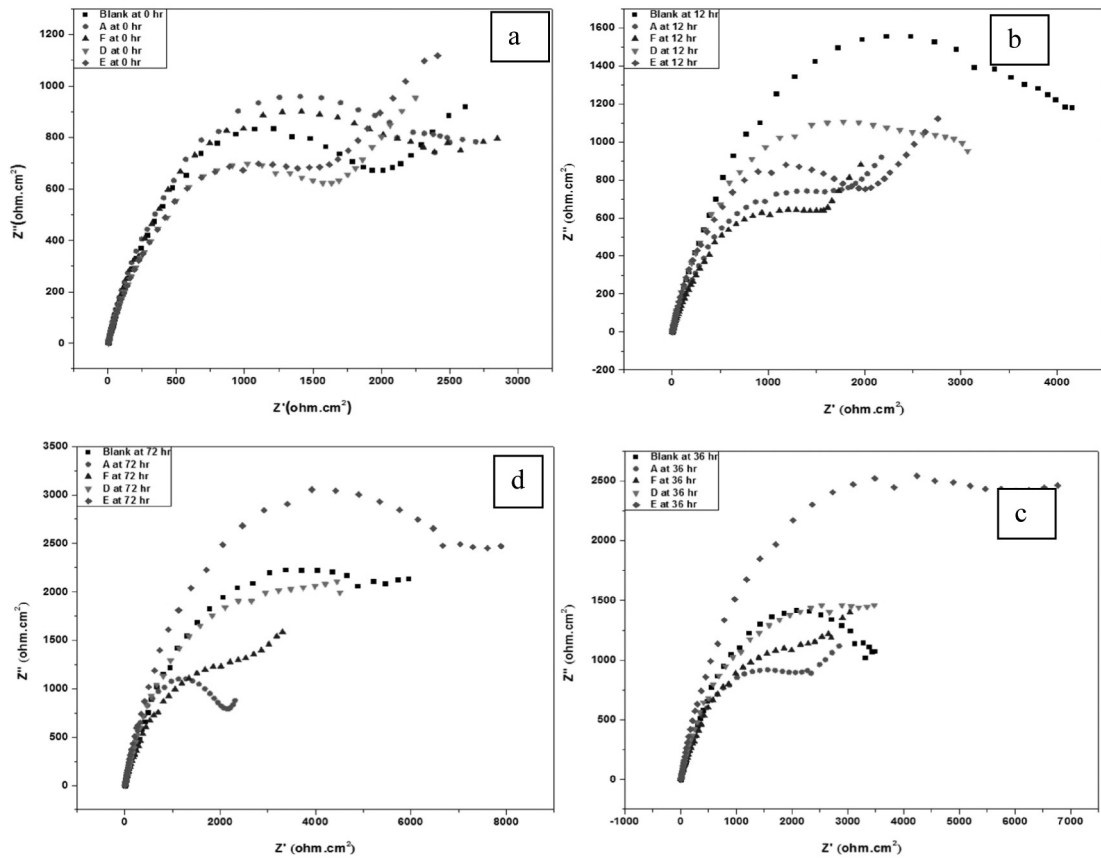
$$C_{dl} = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} S \quad (4)$$

که در اینجا d (cm) ضخامت فیلم سطحی است (یعنی ضخامت لایه دوم)، S (cm^2) مساحت سطح فعال الکتروود است، ϵ_0 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) ثابت گذردهی هوا و ϵ هم ثابت دی الکتریک است. اگر فرض شود که ϵ_0 ، ϵ و S ثابت باشند، تغییر در C نشانه تغییر در ضخامت لایه سطحی است.

شکل های ۴ منحنی های نایکوئیست نمونه های عملیات حرارتی شده، در پتانسیل خوردگی آنها و بعد از ۰، ۱۲، ۳۶ و ۷۲ ساعت غوطه وری و هم چنین شکل ۵ هم رفتار سطحی نمونه های A، Blank و E که تغییرات آنها چشمگیر است جهت مقایسه بهتر نشان می دهد. بر طبق نتایج EIS نمودار معادل الکتروشیمیایی مشخص شده در شکل ۶ می تواند برای پاسخ به واکنش های سطح در نظر گرفته شود [۱۷-۲۱]. این نمودار معادل اغلب به دلیل واکنش های پیچیده ای است که می تواند روی سطح در حضور یون های Cl^- و خصوصاً حضور عناصر آلیاژی Al ، Cu و Ni در ماتریس آلیاژ اتفاق بیفتد. منحنی های نایکوئیست به دست آمده در پتانسیل خوردگی در شکل های ۴ و ۵ همگی دو لوپ دارند که شامل دو قسمت: قوس امیدانس فرکانس بالا (که مربوط به مقاومت انتقال بار است) و قوس امیدانس فرکانس پایین (که مربوط به مقاومت فیلم یا لایه سطحی محافظ است) می شود. نمودار معادل عموماً شامل R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) مقاومت محلول، R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) مقاومت لایه انتقال بار در فصل مشترک محلول الکترولیت و آلیاژ، CPE_t ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) انتقال بار عنصر فاز ثابت، R_f ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) مقاومت فیلم سطحی، CP_{Ef} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) فیلم سطحی عنصر فاز ثابت و W ($\Omega/\text{s}^{0.5}$) و ربرگ می شود. عنصر فاز ثابت بر



شکل ۳ - (a) میکروساختار تصاویر آنالیز شده با روش point-counting و نرم افزار imageJ: کسر حجمی فازها در نمونه (a)، (b) as-cast و (c) E



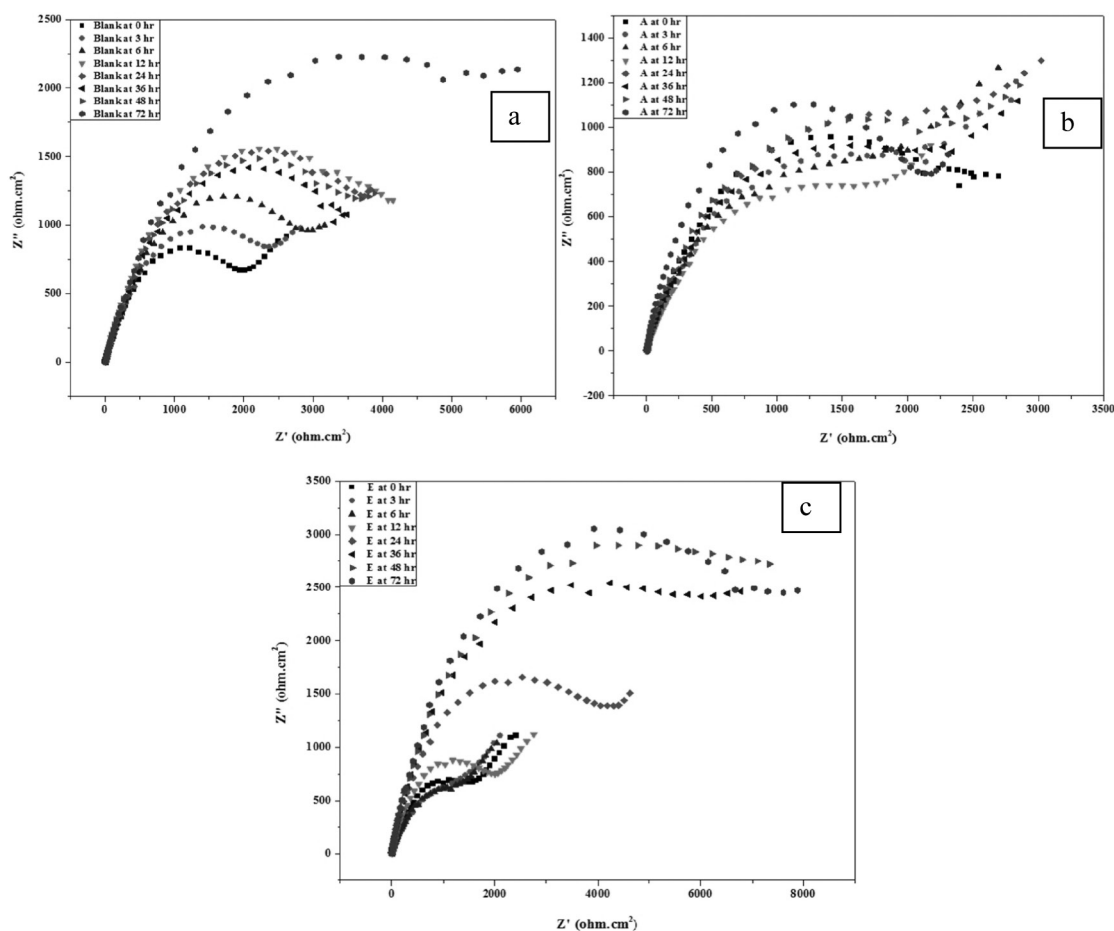
شکل ۸- منحنی های نای کوئیست نمونه های عملیات حرارتی شده C95500 در پتانسیل خوردگی آنها بعد از: (a) ۰ ساعت، (b) ۱۲ ساعت، (c) ۳۶ ساعت و (d) ۷۲ ساعت غوطه وری در محلول 3.5% NaCl.

چنین با افزایش در معرض گذاری چه برای یک نمونه، شکل ۵ (a)، و چه برای همه نمونه ها، شکل ۴ (b, c, d) مقدار R_{ct} و R_f افزایش پیدا کرده است که دلیل آن تشکیل لایه دوم با ضخامت های مشخص شده در جدول ۳ برای هر یک از نمونه ها است [۱۹، ۲۴]. اما باید توجه شود که به دلیل مقادیر n_f مربوط به لایه سطحی، این لایه از رفتار وربرگ هم پیروی می کند. این پارامتر مربوط به تخلخل سطح می شود که به عنوان مسیرهای تحت کنترل نفوذ عمل می کند. با توجه به شکل ۴a در لحظات اولیه همه نمونه ها تقریباً رفتاری شبیه به هم داشتند که این می تواند به دلیل حل سازی فعال اجزاء سطح در ساعت های اول غوطه وری باشد. بعد از ۷۲ ساعت غوطه وری (شکل ۴c) n_f و C_f تقریباً در همه نمونه نسبت به زمان ۳۶ (شکل ۴c) و در پاره ای مواقع نسبت به زمان ۱۲ ساعت (شکل ۴b) کاهش داشته است که این یعنی افزایش ضخامت لایه سطحی و کاهش همگنی سطح یعنی افزایش زبری سطح که این موضوع باعث افزایش امیدانس وربرگ و مقاومت لایه شده است. البته سطح دچار تحولاتی از لحاظ زبری و ضخامت و مقاومت و وربرگ می شود که مطالب بیان شده کلیت موضوع است. در نمونه E رفتار سطح با

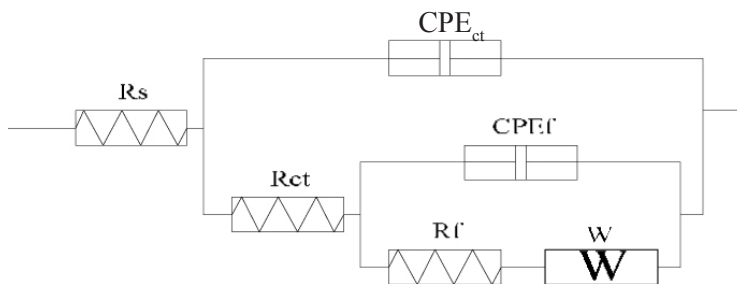
مقادیر محاسبه شده از مدار معادل و هم چنین مقادیر حاصل از منطبق کردن منحنی های نای کوئیست با استفاده از نرم افزار EISAnalyzer، در زمان های ۰، ۱۲، ۳۶ و ۷۲ ساعت در جدول ۳ ذکر شده است. تقریباً در همه نمونه های عملیات حرارتی شده مقاومت فیلم سطحی (R_p) بالاتر از مقاومت لایه انتقال بار است که این به این معنی است که لایه سطحی تشکیل شده روی آلیاژ C95500 نقش مهمی را در مقاومت به خوردگی بازی می کند، همانطور که قبلاً بیان شد این لایه شامل Al_2O_3 و Cu_2O و هم چنین با در معرض گذاری طولانی تر شامل $Cu_2(OH)_3Cl$ می شود [۴، ۵]. پارامتر n زبری سطح را بیان می کند که هر چقدر بالاتر باشد صافی سطح بیشتر است و هر چقدر کمتر باشد سطح زبرتر است، C مربوط به ضخامت لایه است که طبق رابطه ۳ اگر کاهش پیدا کند یعنی ضخامت افزایش یافته است و اگر افزایش پیدا کند یعنی ضخامت سطح کاهش داشته است. البته با مقایسه شکل ۵ و نتایج جدول ۳ افزایش زمان غوطه وری و افزایش ضخامت، فیلم سطحی محافظ به عنوان مانع عمل می کند و از حل سازی سطح به صورت عمومی جلوگیری می کند که این موضوع در نمونه E کاملاً هویداست. هم

می کند (۱۱۰) و زبری هم از ۰/۳۶ به ۰/۸۰ سوق پیدا می کند و وضع خیلی بهتر می شود طوری که این افزایش ضخامت نمونه E تقریباً در همه نمونه ها ممتاز است. این نتایج با نتایج به دست آمده در منحنی های نایکوئیست تطابق دارد و نشان می دهد که نمونه E در زمان های غوطه وری اولیه دارای فعالیت سطحی بالایی است. به مراتب با افزایش زمان غوطه وری فعالیت سطحی کاهش شدید پیدا می کند. در واقع می توان بیان کرد که سطح یک رفتار حفاظت آندی از خود را نمایش می دهد. که در محیط های ایستا این نوع حفاظت بسیار مناسب است.

بقیه نمونه ها بسیار متفاوت است، طوری که ضخامت در زمان صفر ساعت خیلی کم است و صافی سطح بالاست، با رسیدن به زمان ۱۲ ساعت ضخامت بسیار افزایش پیدا می کند طوری که در هیچ کدام از نمونه ها در زمان ۱۲ ساعت این افزایش ضخامت مشاهده نمی شود این موضوع البته با زبری زیاد همراه است، باعث می شود که مقاومت لایه، زیاد افزایش نداشته باشد یعنی تخلخل لایه محافظ سطحی آندتر زیاد می شود که دیگر مقاومت و بررگ هم نمی تواند به کمک سطح بیاید، البته با گذشت زمان ضخامت لایه سطحی افزایش چشمگیر پیدا



شکل ۵ - منحنی های نای کوئیست نمونه های C95500 قبل و بعد از عملیات حرارتی: (a) blank (b) و (c) در پتانسیل خوردگی آنها بعد از صفر ساعت تا ۷۲ ساعت غوطه وری در محلول ۳.۵% NaCl



شکل ۶ - مدار معادل الکتروشیمیایی برای خوردگی آلیاژ NAB(C95500) در محلول ۳.۵% NaCl

جدول ۳ - پارامترهای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای آلیاژ عملیات حرارتی شده برنز آلومینیوم نیکل (C95500) محلول ۳.۵% NaCl

sample	hours	R_s ($\Omega.cm^2$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	R_f ($\Omega.cm^2$)	A_w ($\Omega/s^{0.5}$)	n_{ct}	n_f	p_{ct} ($\mu F/cm^2$)	p_f ($\mu F/cm^2$)	C_{ct} ($\mu F/cm^2$)	C_f ($\mu F/cm^2$)
Blank	0 hour	5.9	683	1327	185	0.80	0.93	231	97	145	84
	12 hour	5.6	1045	2799	215	0.82	0.84	184	123	128	100
	36 hour	5.1	538	2745	220	0.81	0.83	179	171	105	145
	72 hour	6.2	1160	4215	380	0.82	0.80	167	141	115	123
A	0 hour	4.8	780	1475	195	0.85	0.90	157	154	109	130
	12 hour	4.5	248	1586	200	0.81	0.71	212	285	106	206
	36 hour	4.2	367	1997	213	0.82	0.71	197	255	122	194
	72 hour	4.1	610	1485	210	0.87	0.79	229	164	169	113
F	0 hour	5.2	990	1334	162	0.81	0.82	251	199	181	150
	12 hour	4.8	281	1222	190	0.79	0.75	229	263	110	181
	36 hour	4.7	273	2518	270	0.83	0.66	164	311	88	275
	72 hour	4.3	520	2578	311	0.84	0.67	228	323	152	295
D	0 hour	6.0	707	946	213	0.80	0.92	207	178	130	155
	12 hour	5.4	1837	1000	200	0.79	0.84	302	386	259	324
	36 hour	6.3	1100	1974	320	0.80	0.82	331	187	257	150
	72 hour	5.2	100	4568	360	0.77	0.78	266	127	93	109
E	0 hour	5.7	720	872	263	0.81	0.94	215	157	138	138
	12 hour	6.0	1500	900	330	0.79	0.36	218	281	163	24
	36 hour	5.4	2	6080	447	0.79	0.79	21	166	1.5	167
	72 hour	5	3.5	7679	360	0.78	0.80	71	114	7	110

نتیجه گیری

سطح از لحاظ ضخامت، تخلخل و تشکیل لایه دوم است نشان داد که نمونه رفتار سطحی بسیار پیچیده ای دارند، اما آنچه حائز اهمیت است این است که با افزایش ضخامت لایه سطحی مقاومت به خوردگی بهتر و فعالیت سطح کاهش می یابد.

۴- در بین نمونه ها، نمونه E عملیات حرارتی شده در ۹۰۰ درجه سانتی گراد و کوئینچ شده در آب هم از لحاظ ضخامت و هم از لحاظ تخلخل و زبری سطح رفتار بسیار مناسبی را نسبت به بقیه نمونه ها از خود نشان داد و به نظر می رسد که از یک نوع حفاظت آندی پیروی می کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه حکیم سبزواری و خصوصاً گروه مهندسی مواد جهت فراهم نمودن مواد لازم در طول دوره انجام پروژه تشکر و قدردانی می نماید.

خوردگی آلیاژ عملیات حرارتی شده برنز آلومینیوم نیکل در محلول 3.5% NaCl با اعمال آزمون های الکتروشیمیایی بررسی شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱- عملیات حرارتی کوئینچ در آب به دلیل ایجاد فاز فعال β' بهترین مقاومت به خوردگی را در محلول 3.5% NaCl بر خلاف عملیات حرارتی پیرسازی که به هیچ وجه مناسب نیست ایجاد کرده است.

۲- اعمال آزمون های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نشان دادند که نمونه کوئینچ شده در آب (E) به دلیل اینکه هم فاز δ کمی دارد و هم خوردگی انتخابی در آن به دلیل عدم حضور فاز kivi در فاز α به وجود نمی آید و هم دارای فاز α بیشتری است رفتار خوردگی مناسبی را در محیط های ایستا دارد.

۳- امپدانس الکتروشیمیایی که روش مناسبی برای سنجش رفتار

مراجع

- [1] Pidaparti, R.M., et al., Classification of corrosion defects in NiAl bronze through image analysis. *Corrosion Science*, Vol. 52, 2010, Pp. 3661-3666.
- [2] Barik, R.C., et al., Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminium bronze. *Wear*, Vol. 259, 2005, Pp. 230-242.
- [3] Wharton, J.A., et al., The corrosion of nickel-aluminium bronze in seawater. *Corrosion Science*, Vol.47, 2005, Pp.3336-3367.
- [4] R.C. Barik, J.A.W., R.J.K. Wood, K.S. Tan, K.R. Stokes, Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminium bronze. *Wear*, Vol. 259, 2005, Pp. 230-242.
- [5] Wharton, J.A. and K.R. Stokes, The influence of nickel-aluminium bronze microstructure and crevice solution on the initiation of crevice corrosion. *Electrochimica Acta*, Vol. 53, 2008, Pp. 2463-2473.
- [6] McNelley, T.R., The Isothermal Deformation of Nickel Aluminum Bronze in Relation to the Friction Stir Processing NAVAL POSTGRADUATE SCHOOL 2004, Pp. 71.
- [7] Chen, R.-p., et al., Effect of heat treatment on microstructure and properties of hot-extruded nickel-aluminum bronze. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 17, 2007, Pp. 1254-1258.
- [8] G. Kear, B.D.B., K. R. Stokes and F. C. Walsh, Electrochemical Corrosion Behaviour of 90-10Cu-Ni Alloy in Chloride-Based Electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 34, 2004, Pp. 659-669.
- [9] Ashkan Vakili-pour Takaloo, M.R.D., Mehdi Mazar Atabaki, Kamran Mokhtar, Corrosion Behavior of Heat Treated Nickel-Aluminum Bronze Alloy in Artificial Seawater *Materials Sciences and Applications*, Vol. 2, 2011, Pp. 1542-1555
- [10] G. Kear, B.D.B., K. R. Stokes and F. C. Walsh, Electrochemical Corrosion of Unalloyed Copper in Chloride Media—A Critical Review. *Corrosion Science*, Vol. 47, 2004, Pp. 1694-1705.
- [11] Habib, K., Measurement of the a.c. Impedance of Aluminum Samples by Holographic Interferometry. *Optics and Lasers in Engineering*, Vol. 28, 1997, Pp. 37-46.
- [12] E. A. Culpan, G.R., Microstructural characterization of nickel aluminium bronze *Journal of materials science*, Vol.13, 1978, Pp. 1647-1657.
- [13] F. Hasan, A.J., G.W. Lorimer, N. Ridley, The Morphology, Crystallography, and Chemistry of Phases in As-Cast Nickel-Aluminum Bronze *Metallurgical Transactions*, Vol.13, 1982, Pp. 1337-1345.
- [14] A. Jahanafrooz, E.H., G.W. Lorimer, N. Ridley, Microstructural Development in Complex Nickel-Aluminum Bronzes *Metallurgical transactions*, Vol.14, 1983, Pp. 1951.
- [15] M. Moradlou, N.A., R. Emadi, M. Meratian, Effect of Magnesium and Nickel on the Wear and Mechanical Properties of Casting Bronzes. *Journal of American Science*, Vol.7, 2011, Pp. 717-722.
- [16] Brian K. Vazquez, T.R.M., Microstructural Effects of Isothermal Deformation and Annealing on Nickel-Aluminum-Bronze Materials in Relation to the Friction Stir Process Naval postgraduate school, 2003, Pp. 79.
- [17] T. Kosec, D.K.M., I. Milosev, *Corros. Sci*, Vol.50, 2008, Pp. 1987-1997.
- [18] R.M. El-Sherif, K.M.I., W.A. Badawy, *Electrochim. Acta*, Vol.49, 2004, Pp. 5139-5150.
- [19] K.M. Ismail, R.M.E., W.A. Badawy, *Electrochim. Acta*, Vol.49, 2004, Pp. 5151-5160.
- [20] A. Dermaj, N.H., S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, *Electrochim. Acta*, Vol.52, 2007, Pp. 4654-4662.
- [21] A. Frignani, M.F., C. Monticelli, G. Brunoro, *Corros. Sci*, Vol.41, 1999, Pp. 1217-1227.
- [22] R. Babic, M.M.-H., *Thin Solid Films*, Vol.359, 2000, Pp. 88-94.
- [23] B. Hirschorn, M.E.O., B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *Electrochim. Acta*, Vol.55, 2010, Pp. 6218-6227.
- [24] B. Trachli, M.K., H. Takenouti, A. Srhiri, *Corros. Sci*, Vol.44, 2002, Pp. 997-1008.