



بررسی تأثیر عملیات حرارتی بر روئین شدن برنج Cu-30Zn-1Sn

محمد مهدی مویب^۱، علی داودی^۱، یوسف تبریزی^۲

چکیده

در این تحقیق تأثیر عملیات حرارتی بر روی روئین‌نگی برنج Cu-30Zn-1Sn با ساختار زمینه α ، β و γ در محلول بافر حاوی یون کلراید با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمی DC مطالعه شده است. نتایج نشان داد که اثر قلع در جلوگیری از خوردگی توسط فاز γ در ساختار می‌باشد، و عملیات حرارتی که منجر به تشکیل بیشترین مقدار فاز γ شود، بیشترین اثر را دارد. همچنین نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون یا پتانسیل متغیر بر روی نمونه‌های با عملیات حرارتی مختلف، نشان داد که با افزایش غلظت یون کلراید از ۰.۵ تا ۱ مولار، پتانسیل خوردگی به شدت کاهش یافته و تخریب شدن لایه روئین و انتقال از فاز روئین‌نگی به خوردگی حفره‌ای رخ می‌دهد. تشکیل حفره‌های پدیدار در فازهای مختلف با انجام آزمون پلاریزاسیون یا پتانسیل ثابت در پتانسیلی مثبت‌تر از پتانسیل حفره‌دار شدن آلیاژ مطالعه شده و مشخص گردید که دئیسیت‌های حفره‌ها در فاز غنی از قلع γ به مراتب کمتر از فازهای α و β با مقادیر کمتر قلع می‌باشد. لغت پسیویتی به ترکیب شیمیایی آلیاژ و محیط خوردنده وابسته بوده و روئین شدن به تشکیل ترکیب $(\text{SnO}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{X}(\text{H}_2\text{O}))$ نسبت داده شد.

واژه‌های کلیدی: عملیات حرارتی، روئین شدن، خوردگی حفره‌ای، یون کلراید، آلیاژ برنج

۱- دانشیار، دانشکده فروسیم، مشهد، دانشکده مهندسی، بخش مواد

۲- استادیار، دانشکده تربیت معلم سبزوار، دانشکده مهندسی، بخش مواد

۳- کارشناس ارشد مواد، دانشکده فروسیم، مشهد، دانشکده مهندسی، بخش مواد

۱. مقدمه

برنج‌ها، محلول‌های جامد از فازهای α ، β - α و β در سیستم مس-روی هستند که بطور وسیعی در زمینه‌های صنعتی زیادی، بخصوص در کاربردهای دریایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. برنج‌ها اما زمانی که در آب هوادهی شده حاوی درصدهای بالای دی اکسیدکربن و یا یون‌های کربنات قرار بگیرند، دچار مشکلات خوردگی جدی بنظیر پدیده روی‌زدگی می‌شوند [۱]. روی‌زدگی غالباً شامل انحلال انتخابی روی به همراه انحلال و رسوب مجدد مس، تشکیل لایه‌ی متخلخل مس یا ساختار ضعیف، می‌باشد. با افزایش محتویات کلریدی احتمال روی‌زدگی زیاد می‌شود. در سیستم‌های بسته، مس اکسید شده در محلول انباشته می‌شود و بعنوان کاتالیزور واکنش‌های کاتدی عمل می‌کند و سرعت خوردگی را بطور قابل توجهی افزایش می‌دهد. از طرفی، مس تک ظرفیتی، که در فرآیند آندی تشکیل می‌شود، به مرز بیرونی لایه‌ی نفوذی می‌رسد و بسبب ولت به مس دوظرفیتی اکسایش می‌یابد. سپس مس دو ظرفیتی به سطح آلیاژ نفوذ می‌کند و به مس تک ظرفیتی کاهش می‌یابد. سپس مس تک ظرفیتی دوباره به حجم محلول وارد می‌شود و با اکسیژن کسایش می‌یابد. تکرار فرآیندها سرعت خوردگی را بطور قابل توجهی افزایش می‌دهد (اثر خود کاتالیزوری). Heidersbach پیشنهاد کرد که مکانیزم روی‌زدگی برنج‌های α به پتانسیل آلیاژ وابسته می‌باشد [۲]. در پتانسیل‌های پایین، مکانیزم انحلال ترجیحی روی می‌باشد. در محدوده‌ی میلی، آلیاژ با رسوب مجدد مس حل می‌شود [۲]. در صورتیکه در پتانسیل بالا مس و روی هر دو بدون رسوب مجدد مس حل می‌شوند [۳ و ۴]. اثر پتانسیل خوردگی فلز در محیط نزدیک به پتانسیل باشد که اکسید مس تشکیل می‌گردد، محصولات خوردگی تشکیل شده اکسیدهای مس می‌باشند و وقتی که محیط حاوی یون‌های کربنات باشد، CuCl غیرقابل حل در سطح و CuCl_2 در محلول تشکیل خواهند شد [۵]. سه روش متفاوت برای ممانعت یا کاهش روی‌زدگی وجود دارد: استفاده از برنج α بجای برنج β - α [۶]، عملیات حرارتی برنج‌های دوفازی و تبدیل آنها به تک فاز α می‌باشد [۷ و ۴ و ۶] و اضافه کردن مقادیر کم از عناصر مناسبت به آلیاژ شامل آرسنیک [۳، ۸، ۹ و ۱۰]، آنتی‌مان [۱۰]، پر [۱۱]، فسفر [۱۲]، قلع [۱۳] و آلومینیوم [۱۳] می‌باشد. قلع ترکیبات اکسیدی به شکل ذرات سوزنی تشکیل می‌دهد که می‌توانند بصورت لایه‌ی پسیو در سطح آلیاژ رفتار کند [۱۶-۱۳]. تشکیل فیلم پسیو محتوی قلع در سطح فاز α آغاز می‌شود و سپس به فاز β انتشار می‌یابد. لایه‌ی پسیو ایجاد شده از رسوب مجدد مس تا پتانسیل تشکیل

CuCl₂ و به مراحل انحلال بتخلیلی روی پیشگیری می‌کنند [۱۳، ۱۶]. در هر صورت، تأثیر عملیات حرارتی بر روی رفتار خوردگی آلیاژهای برنج حاوی قلع کمتر مورد بررسی قرار گرفته است. در این تحقیق تأثیر عملیات حرارتی بر روی مقاومت به خوردگی و افزایش دامنه روئین شدن برنج در Cu-35Zn-1Sn در محیط بفر حاوی یون کلراید با استفاده از تکنیک‌های پلاریزاسیون یا پتانسیل متغیر و پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. روش تحقیق

آلیاژسازی

نمونه‌های خام به شکل شمش به از ذوب مستقیم آلیاژ برنج و قلع خالص در کوره زمینی تحت دمای ریخته‌گری ۱۰۵۰ °C با ترکیب تقریبی Cu-Zn30-1Sn حاصل شد. نمونه‌های ریخته شده جهت هموزن سازی تحت دمای ۸۰۰ °C به مدت ۲۰ ساعت در کوره آلمائی نگهداری شده‌اند و سپس در آب کوشنج شده‌اند [۱۷]. سپس نمونه‌ها جهت انجام پرس و کار گرم به قطعات کوچکتر بریده شده و تحت دمای ۷۰۰ °C به میزان ۵۰ درصد کار گرم شده و در هوا سرد شدند، در نهایت برای حصول سه نمونه ریزساختار فاز α ، β و β' سه نوع عملیات حرارتی تحت شرایط اتمسفر طبیعی صورت گرفت. سری A: ساختار فاز α - تحت دمای ۸۰۰ °C به مدت ۲۰ ساعت نگهداری شده و سپس توسط حمام مذاب با ترکیب $\text{NaNO}_2(40\%) + \text{NaNO}_3(10\%) + \text{KNO}_3(50\%)$ به دمای ۲۵۰ °C رسیده و به مدت ۲۰ ساعت در این دما نگهداری شده و در نهایت در کوره سرد شده‌اند. سری B: ساختار فاز β - تحت دمای ۸۰۰ °C به مدت ۲۰ ساعت نگهداری شده و سپس در آب سرد کوشنج شده‌اند و سری C: ساختار فاز β' - به منظور انجام آنیل انحلالی، نمونه‌ها تحت دمای ۶۰۰ °C به مدت ۲۰ ساعت نگهداری شده و سپس در آب سرد کوشنج شده‌اند [۱۷].

جهت انجام آزمون‌های خوردگی کلرید سدیم، اسید بوریک و دی سدیم تترابورات مورد استفاده قرار گرفت و محلول بفر با pH ۹ تهیه شد [۱۵ و ۱۷].
از محلول $(\text{FeCl}_3(7.5\text{gr}) + \text{HCl}(30\text{ml}) - \text{H}_2\text{O}(120\text{ml}))$ برای الکتروآچ کردن نمونه‌ها در دستگاه Electropol-5 Stuers با شدت جریان ۰.۱۸ A/cm² و ولتاژ ۸ V در ۱۵s استفاده شد [۱۷]. به منظور مطالعه مورفولوژی ساختاری سطح، متالوگرافی و آنالیز EDX از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل LEO 1450VP مجهز به EDS-Oxford 7353 استفاده شد. نمونه‌ها در نهایت با سم‌ده ۶۰۰ پوشش شده با اولتراسونیک تمیز و به استون و آب مقطر شده چربی زدایی شده و در هوا در دمای اتاق خشک شد. تمامی آزمایش‌ها در اتمسفر در دمای ثابت ۲۵ °C انجام

شده است. نمونه ها در پلاریزاسیون به پتانسیل متغیر از کمی پایین تر از پتانسیل خوردگی خود (50 mV) تا پتانسیل می آندی بالاتر از 150 mV با سرعت روپش 1 mV/s پلاریزه شدند. به منظور انجام آزمون های پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت، پتانسیل 300 mV نسبت به پتانسیل خوردگی، در دامنه پسیویتهی آلیاژ، به مدت 900 s انتخاب شد. قبل از هر آزمون پلاریزاسیون یا پتانسیل متغیر و ثابت، حدود 15 دقیقه زمان غوضه‌وری برای ثابت شدن پتانسیل خوردگی نمونه اعمال شد.

۳. نتایج و بحث

۳.۱. بررسی ریز ساختار نمونه‌ها - با طراحی عملیات حرارتی‌های خاص به آلیاژهای با فاز زمینهی غلبه β و β' می‌توان دست یافت. با توجه به محلول اچنت استفاده شده فاز β و β' بصورت تیره و فاز α به صورت روشن ظاهر می‌شود. تصاویر ۱ و ۲ و ۳ مربوط به نمونه‌های سری A, B, C می‌باشند. در نمونه‌های سری A، زمینه فاز α بوده و اندکی فاز γ_1 (خاکستری روشن) در مرز دانه‌ها دیده می‌شود و شاخه‌های بسیار کوچک بینابینی (β') در فاز γ_1 وجود دارد. در نمونه سری B زمینه فاز β بوده تیغه‌های ریز و درشت α (ویدمن اشتاین) که اندکی فاز γ_1 (خاکستری روشن) در مین بین تیغه قابل رویت است. در نمونه سری C ساختار فاز β' (β منظم) بوده همراه با ذوقویی‌های باریک در ساختار و فاز γ_1 (فاز محتوی قلع بیشتر با رنگ خاکستری روشن) با درصد و وضوح بالاتر نسبت به نمونه‌های سری A در مرز دانه‌ها مشهود می‌باشد. شاخه‌های ریز در داخل فاز γ_1 مشاهده می‌شوند که به احتمال بسیار زیاد از جنس زمینه (فاز β منظم) می‌باشد. از مقایسه آنالیز EDX و تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های سری A, B و C می‌توان نتایج گرفت که در نمونه سری A ساختار تمهاً فاز α می‌باشد. در سری B ساختار β و اندکی α داریم و در سری C ساختار β' و ندکی فاز α داریم. همچنین اختلاف اندازه دانه‌ها محسوس نمی‌باشد. بیشترین مقدار فاز γ_1 در سری C و کمترین مقدار آن در سری B دیده می‌شود. در سری A شاخه‌های ریز (شاخه‌های بینابینی β') در داخل فاز γ_1 موجود می‌باشد. در صورتی که در سری B شاخه‌های کشیده‌تچندان ریز α (ساختار ویدمن اشتاین) مشاهده می‌شود که در مین این شاخه‌ها، اندکی فاز γ_1 را می‌توان دید. و در سری C شاخه‌های متصل به زمینه که به احتمال زیاد از جنس زمینه می‌باشند در مین فاز γ_1 دیده می‌شود.

۳.۲. اثر غلظت یون کاراید - نتایج پلاریزاسیون به پتانسیل متغیر در شکل ۴ نشان داد در تمامی نمونه‌ها رفتار خوردگی در محلول 0.1 Molar کلرید سدیم بهتر از 0.01 Molar و 0.001 Molar

بیشتر از محلول باقر می‌باشد. تأثیر مثبت یون کبر در برتری تشکیل لایه‌ی پسیو CaCl_2 در رقابت با خوردنده کردن محلول می‌باشد. به عبارتی در تمامی سری‌های عملیات حرارتی با افزایش یون کلراید تا ۰.۱ مولار تأثیر منفی در مقاومت به خوردگی مشاهده نمی‌شود. در تمامی سری‌های عملیات حرارتی با افزایش یون کلراید پیک شدت جریان بحرانی و جریان پسیویتی افزایش و دامنه پسیویتی کاهش می‌یابد. تأثیر محسوس افزایش غلظت یون کلراید از غلظت بحرانی ۰.۰۵ مولار به بالا مشاهده می‌شود. بطوریکه اختلاف زیادی مابین دامنه پسیویتی حاصل از محلول ۰.۱ و ۰.۵ مولار مشاهده می‌شود. لغت پسیویتی به ترکیب شیمیایی آلیژ و محیط خوردنده وابسته بوده و روئین شدن به تشکیل ترکیبات SnO_2 , Cu_2O , ZnO و $\text{X}(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ نسبت داده می‌شود [۱۳-۱۶].

۳.۳ اثر عملیات حرارتی بر نمودارهای پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر - با توجه به نتایج جریان بحرانی پسیویتی در غلظت ۱ مولار کلراید، شکل ۵، مقاومت به خوردگی عملیات حرارتی سری B بهتر از سری A و سری A بهتر از سری C می‌باشد (رفتار فاز β بهتر از فاز α و فاز α بهتر از فاز β می‌باشد). البته در تمامی سری‌های عملیات حرارتی در مقادیر کم کلرید سدیم (غلظت‌های ۰.۰۱ و ۰.۱) تأثیر عملیات حرارتی در رفتار پسیویتی آلیژها نامحسوس است. بیشترین تمایز نمودارهای پلاریزاسیون در عملیات حرارتی سری C که انبیل انحلالی صورت گرفته است دیده می‌شود. لازم به یادآوری است که بیشترین فز ۷۰ در این سری مشاهده شده است.

۳.۴ متالوگرافی نمونه‌های حاصل از خوردگی - نمونه‌ها به مدت ۹۰۰ ثانیه در محلول خوردگی تحت آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت با پتانسیل ۲۲۰ mV- نسبت به پتانسیل خوردگی قرار گرفتند. تصویر میکروسکوپی نمونه‌ها بعد از آزمون خوردگی ارائه شده است. بتوان نمونه، در شکلی (الف) مربوط به نمونه سری A مشاهده می‌شود که مکان ترجیحی برای خوردگی فاز زمینه بدون قبح بوده و در فاز خاکستری روشن و فاز بینایتی داخل آن خوردگی مشاهده نمی‌شود. ذرات مس رسوب کرده بصورت پراکنده و با میانگین قطر تقریبی ۲۵ μm بر روی فاز زمینه به چشم می‌خورند. از طرفی با توجه به شکل (ب) مربوط به نمونه دارای فاز زمینه β و شاخه‌های ریز متصل به زمینه از جنس زمینه همراه با فاز غنی از قلع (۷۱) به رنگ خاکستری روشن اصراف این شاخه‌ها (حاصل از عملیات حرارتی نوع C)، می‌توان دریافت مکان ترجیحی برای خوردگی فاز زمینه می‌باشد و اندکی خوردگی نیز در شاخه‌های احاطه شده توسط فاز غنی از قلع دیده می‌شود. میانگین قطر حفره‌ها کمتر از ۱۰ μm بوده ولی تعداد آنها بسیار زیاد می‌باشد. بنابراین مورفولوژی (قصر، رنگ و شکل) حفرات حاصل از خوردگی در نمونه‌های با عملیات حرارتی



مختلف، متفاوت می‌باشند. نتایج بررسی متالوگرافی بعد از خوردگی نشان داد در تمامی سری‌های عملیات حرارتی در فاز غنی از قلع ۷۰ خوردگی تدریجی مشاهده می‌شود. در نمونه حاصل از عملیات حرارتی نوع C در شاخه‌های (β') احاطه شده توسط فاز ۷۱ نیز خوردگی مشاهده می‌شود حال آنکه در نمونه حاصل از عملیات حرارتی نوع A در شاخه‌های بینشی احاطه شده توسط فاز ۷۱ حفرات خوردگی به چشم نمی‌خورند. رفتار فاز زمینه (β') در سری C همانند سری B (فاز β) بوده و تفاوت آن با سری A (فاز α)، زیاد بودن حفرات ایجاد شده و متفاوت بودن مورفولوژی حفرات ب سری A می‌باشد. محصولات خوردگی حاوی ترکیبات $\text{SnO}_2, \text{Cu}_2\text{O}, \text{ZnO}, \text{X}(\text{H}_2\text{O})$ و CuCl می‌باشد.

۴. نتیجه‌گیری

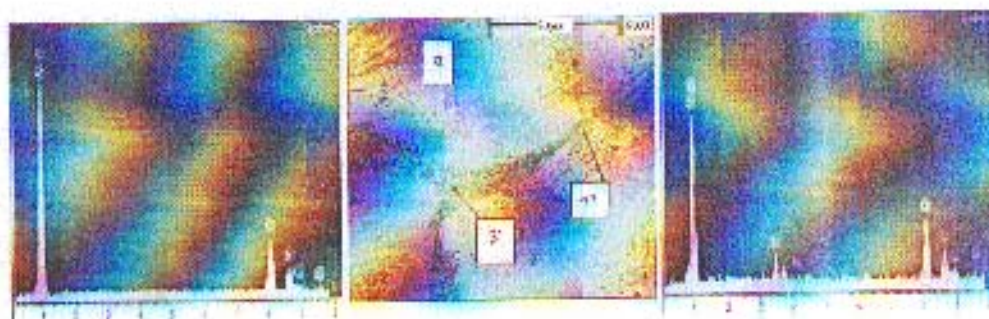
با توجه به نتایج بدست آمده از مطالعات متالوگرافی، آزمایشات پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و پتانسیوستاتیک و نیز آنالیز EDX نتایج زیر استنتاج می‌شود:

- ۱- در تمامی سری‌های عملیات حرارتی با افزایش یون کلراید تا ۰.۰۱ مولار تأثیر منفی در مقاومت به خوردگی مشاهده نشد که این می‌تواند ناشی از غلبه‌ی سرعت تشکیل لایه CuCl_2 بر تمایل یون‌های کلراید جهت افزایش رسائایی (افزایش خوردگی) محلول باشد.
- ۲- تأثیر محسوس افزایش غلظت یون کلراید از غلظت ۰.۰۵ مولار به بالا مشاهده می‌شود که می‌تواند بدلیل تشکیل و افزایش CuCl_2 باشد.
- ۳- در آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر نمونه‌های عملیات حرارتی نوع B بهتر از A می‌باشند که می‌تواند ناشی از گسترده‌ی لایه‌ی اکسیدی قلع در فاز زمینه β (عملیات حرارتی B) نسبت به فاز زمینه α (عملیات حرارتی A) باشد. نمونه‌های اتیل‌تحتالی شده (عملیات حرارتی نوع C) با زمینه فاز β' که حالت بیندین فاز β و α دارد دارای بیشترین شدت جریان بحرانی پسیویتی می‌باشد.
- ۴- اثر جلوگیری از خوردگی توسط فاز ۷۱ در ساختار می‌باشد. و عملیات حرارتی که منجر به تشکیل بیشترین مقدار فاز ۷۰ می‌کند، بیشترین اثر را دارد.
- ۵- در تمامی سری‌های عملیات حرارتی خوردگی بسیار کمتری در فاز غنی از قلع ۷۱ نسبت به فازهای زمینه مشاهده شد.

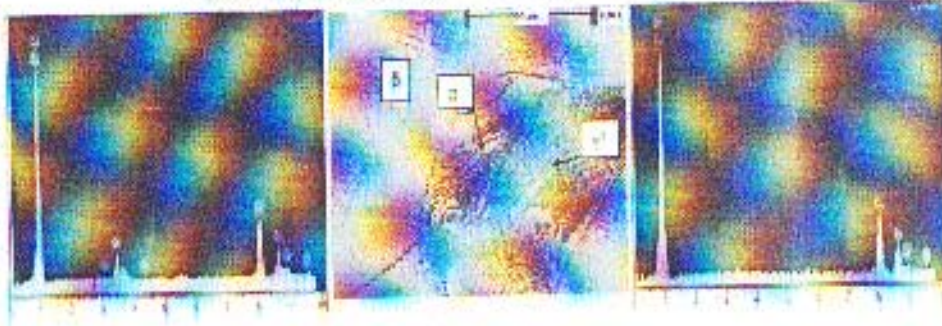
مراجع

1. D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan publishing, New York, 1992, pp. 325-330
2. R.H. Heidersbach, E.D. Verink, *Corrosion*, 28, 1972, p. 397
3. J.Y. Zou, D.H. W, W.C. Qiu, *Electrochim. Acta*, 42, 1997, p. 1733
4. E.D. Verink, R.H. Heidersbach, in ASTM STP 516, ASTM, Philadelphia, 1972, p. 303.
5. M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, O. Sennel and A. Asan, *App. Surf. Sci.*, 2002.
6. ASM handbook, vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM international, Ohio, 2004, pp. 1508-1520
7. M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, 1958, p. 650
8. J.E. Bowers, P.W.R. Oseland, G.C. Davies, *Brit. Corrosion J.*, 1978, p.13, 177.
9. Newman, R.C., Shahrabi, T. and Sieradzki, K. *Corr. Sci.*, 1988, pp 28-873
10. G.D. Bengough, R. May, *J. Instrum. Met.*, 1924, p. 3281
11. R.O. Toivanen, I. Hirvonen, V.K. Lindroos, *Nucl. Instrum. Meth Phys. Res B7*, 1985, p. 200.
12. C. Fiaud, S. Bensarsa, I. Demesy, M. Tzirunaru, *Br. Corrosion J.*, no 22, 1987, p.109.
13. A.M. Beccaria, G. Poggi, G. Capannelli, *Corr. Prev. Cont.*, 1989, p. 168.
14. ASM handbook, vol. 4, Heat treating, 9th ed., ASM international, Ohio, 1992, pp.451, 1860,1960-1970.
15. Seungman Sohn, Tak kang, *J. Alloy. Comp.*, 2001.
16. A.V. Polunin, A.P. Pchel'nikov, V.V. Losev, I.K. Marshakov, *Electrochem.*, 1981, p.1721.
17. ASM handbook, vol. 9, Metallography and Microstructure, 9th ed., ASM international, Ohio, 2004, pp 758, 759, 1818-1876.

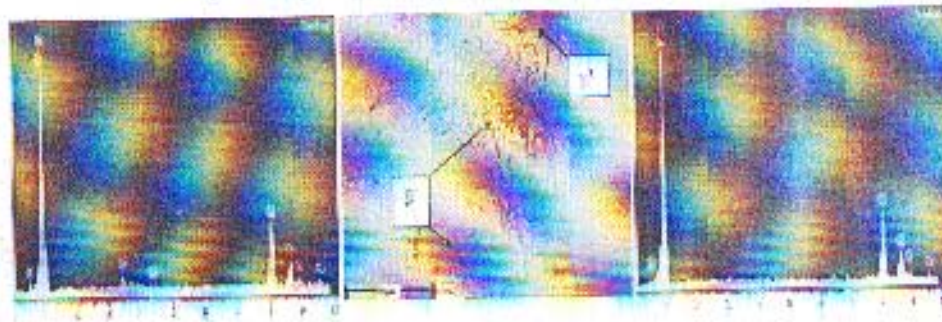
شکل ۱. نمونه حاصل از عملیات حرارتی سری A و EDS فرها



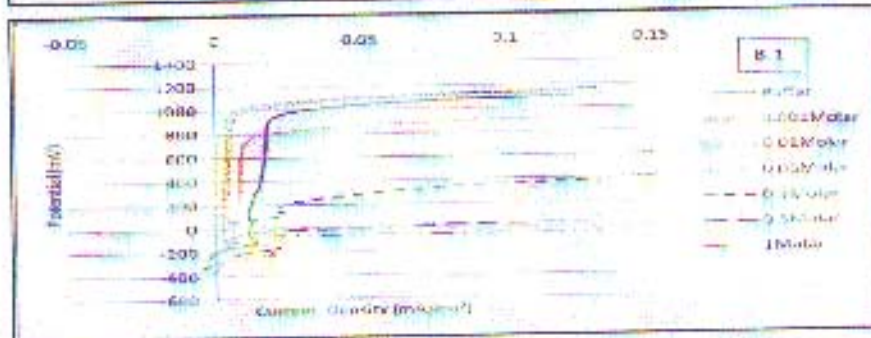
شکل ۲. نمونه حاصل از عملیات حرارتی سری B و EDS فلزها

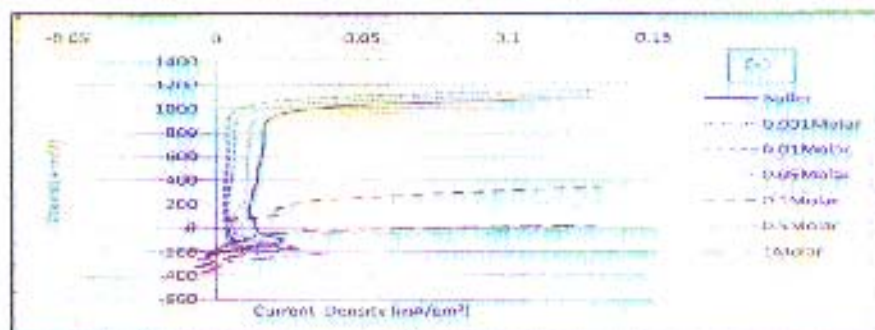


شکل ۳. نمونه حاصل از عملیات حرارتی سری C و EDS فلزها

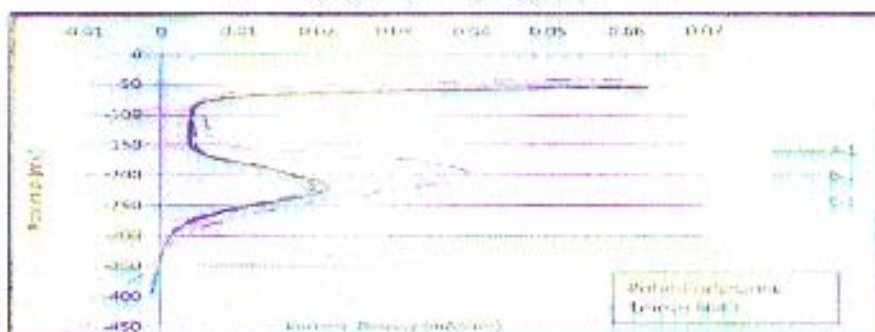


شکل ۴. نمودارهای پلازما اسپکتروم با پتانسیل متغیر نمونه عملیات حرارتی نوع A, B, C در غلظت‌های متفاوت یون کبرایت (سرعت رویش: ۱۰ mVs)

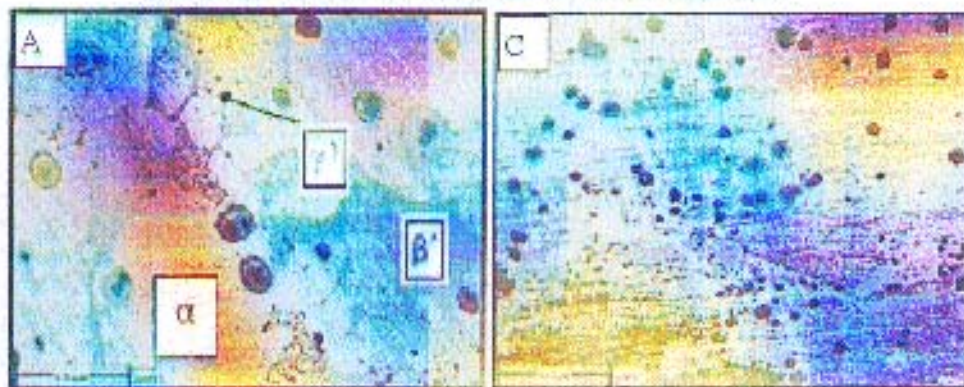




شکل ۵. نمودارهای پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر با عملیات حرارتی نوع A, B, C در شفافیت ۱ مولار پونج گنراند (سرعت روش: ۰.۱ mV/s).



شکل ۶. نمونه های عملیات حرارتی نوع A و C بعد از آزمون خوردگی



(الف)

(ب)