# تأثير اندازه دانه بر رفتار خوردگی فولاد زنگنزن ۴ ۳۰ ال

مسعود عطاپور <sup>\*</sup>، محمد مهدی دانا و فخرالدین اشرفیزاده دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۴ ۰/۸ ۰/۱۳۹۳ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۱/۱۵)

چکیده – در این پژوهش بهبررسی تاثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی فولاد زنگنزن آستنیتی ۱۳۰۴ل در محلول اسید کلریـدریک ۱/۰ مـولار پرداخته شده است. برای اینکار، ساختارهایی با اندازه دانههای ۵/۰، ۳ و ۱۲ میکرومتر از طریق دگرگونی مارتنزیتی بـا ۸۰ درصـد نـورد سـرد و بازگشت آن به آستنیت با آنیل بازگشتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و زمانهای ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه تولید شد. برای ارزیابی رفتـار خـوردگی از آزمونهای الکتروشیمیایی پلاریزاسیون سیکلی و غوطهوری استفاده شد. نتایج نشان داد که نمونههای با اندازه دانههای مختلف نـرخ خـوردگی یکنواخت یکسانی دارند. با وجود این، بر اساس آزمونهای پلاریزاسیون سیکلی مشـخص شـد کـه بـا کـاهش انـدازه دانه، مقاومـت در برابـر حفرهدار شدن بهبود یافته است بهطوریکه پتانسیل حفرهدار شدن از ۲۹۰ میلیولت برای اندازه دانه ۲۱ میکرومتر به ۴۲۰ میلیولت برای انـدازه دانـه، مقاومـت در برابـر دانه ۵/۰ میکرومتر افته است بهطوریکه پتانسیل حفرهدار شدن از ۲۹۰ میلیولت برای اندازه دانه ۲۱ میکرومتر به ۴۲۰ میلی

واژگان کلیدی: فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال، اندازه دانه، خوردگی موضعی

#### Effect of Grain Size on the Corrosion Behavior of 304L Stainless Steel

M. Atapour<sup>\*</sup>, M.M. Dana and F. Ashrafizadeh

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

**Abstract:** In this investigation, the effect of grain size on the corrosion behavior of 304L stainless steel has been studied. Samples with grain sizes of 0.5, 3 and 12 micrometers were fabricated through formation of strain-induced martensite by 80% cold rolling of the stainless steel sheets at -15 °C and its reversion to austenite during annealing at 900 °C for 1, 5 and 180 min. The corrosion behavior of samples with different grain sizes was investigated by cyclic polarization experiments and

<sup>\*</sup> مسئول مكاتبات يست الكترونيكي: m.atapour@cc.iut.ac.ir

immersion tests in 0.1 M hydrochloric acid (HCl). The polarisation tests showed no differences in uniform corrosion rates of the samples. The results of the cyclic polarisation and immersion tests showed that decreasing the grain size improved the pitting corrosion resistance from 290 m $V_{Ag/Agcl}$  for grain size of 12 micrometers to 420 m $V_{Ag/Agcl}$  for grain size of 0.5 micrometers.

Keywords: 304L stainless steel, Grain size, Local corrosion

#### ۱ – مقدمه

فولادهای زنگنزن آستنیتی بهدلیل دارا بودن مجموعهای از خواص مقاومت خوردگی، جوشیذیری و شکلیذیری مطلوب بهطور گسترده در صنایع مختلف استفاده می شوند. کاربردهای این فولادها در صنایع نفت و گاز، صنایع بیومواد و صنایع غذایی روز به روز در حال گسترش است. با وجود این، سختی و استحکام پایین باعث ایجاد محدودیت هایی برای استفاده از این فولادها در برخی از کاربردها شده است [۱]. بر این اساس امروزه تلاش های زیادی بهمنظور بهبود خواص مکانیکی این فولادها صورت گرفته است [٢]. استحکام بخشی با استفاده از ایجاد محلول جامد یا فاز ثانویه، سختی رسوبی و ریز کردن دانه از جمله مهم ترین روش های بهبود استحکام این فولادها بهشمار میرود [۳]. در بین این روشها، ریز کردن دانه بهدلیل افزایش همزمان استحکام و انعطاف پذیری اهمیت بیش تری دارد و مطالعات زیادی را بـه خـود اختصـاص داده است. در سالهای اخیر استفاده از تغییر شکل پلاستیکی شدید و عملیات ترمومکانیکی برای ریزکردن دانه در فولادها بـهشـدت مورد توجه قرار گرفته است [۴]. استفاده از دگرگونی مارتنزیتی برای ریزکردن دانه یکی از مهمترین روشهای ترمومکانیکی است که بهبود قابل ملاحظهای را در خواص مکانیکی فولادهای آستنیتی ایجاد می کند [۵]. تاکنون مطالعات مختلفی در این زمینه ارائه شده است و تمرکز مطالعات عمدتا در زمینه ارزیابی خواص مکانیکی و پایداری گرمایی بوده است [۶]. با وجود این، تاثیر این فرایند بر رفتار خوردگی فولادهای زنگنزن آستنیتی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از طرف دیگر در ارتباط با تاثیر کارسرد بر رفتار خوردگی فولادهای زنگنزن گزارش های متناقضی منتشر شده است [۷]. مقاومت به خورگی اين فولادها مديون تشكيل يك لايه اكسيدي سخت، چسبنده و

مقاوم است که لایه رویین نامیده می شود. این لایه که عمدتاً از جنس اکسید کروم است بسته به ترکیب شیمیایی فولاد و شرایط محیطی ضخامتها و رفتارهای مختلفی را ارائه میکند. امروزه به خوبی مشخص شده است که ریزساختار یک عامل کلیدی در زمینه رفتار خوردگی فلزات است. در این راستا پژوهش های مختلفی در زمینه تاثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی آلیاژهای مختلف مس [۸]، تیتانیوم [۹] و آلومینیوم [۱۰] منتشر شده است.

همچنین پژوهشهای مختلفی در زمینه تاثیر اندازه دانه بر رفتارخوردگی فولادهای زنگنزن ارائه شده است. ماکاروف و سالتاکوف [۱۱] جریان خوردگی را در اندازه دانههای مختلف (در ابعاد میکرومتر) یک فولاد فریتی اندازهگیری کردند. آنها مدلی ریاضی برای پیشبینی نرخ خوردگی فولاد نام برده در اندازه دانههای مختلف (در طول و مقطع نورد) ارائه کردند. بر اساس این مدل یک مقدار بهینه برای اندازه دانه وجود دارد که نرخ خوردگی در آن به کمترین مقدار میرسد. مثلا در صورتی که دانهها کاملاً هم محور باشند، قطر دانه مراهها داشت. همچنین گزارش شده است که با کاهش اندازه دانه، نرخ خوردگی فولاد میکروآلیاژی فریتی در اسید سولفوریک افزایش داشته است [۱۲].

بررسی مقاومت حساس شدن فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال در اندازه دانه های مختلف نشان داده است که در اندازه دانه های بیش از اندازه دانه بحرانی ۱۶ میکرومتر، افزایش مقاومت کم و در اندازه دانه های کمتر، افزایش مقاومت روند مثبت تر و چشم گیرتری داشته است [۱۳]. نیشیمورا [۱۴] نیز به نتایج مشابهی در مورد فولاد IF<sup>۱</sup> دست یافته است.

در مطالعهای دیچینو و کنی [۱۵] به بررسی اثر اندازه دانــه

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴

بر خوردگی فولاد زنگنزن ۳۰۴ در محیط سدیم کلرید ۳/۵ درصد پرداختهاند. نتایج این پژوهش نشان داده است که با کاهش اندازه دانه مقاومت به خوردگی عمومی افت داشته است، ولی مقاومت به خوردگی بین دانهای و حفرهدار شدن افزایش یافته است. با این وجود، هنوز مطالعه کاملی درباره خوردگی حفرهای فولادهای زنگنزن با اندازه دانههای مختلف که از طریق دگرگونی مارتنزیتی به دست آمده ارائه نشده است. بر این اساس در این پژوهش به ارزیابی تاثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی حفرهای فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال پرداخته شده است.

#### ۲– مواد و روش پژوهش

در این پژوهش از ورق فولاد زنگ نزن ۳۰۴ ال به ضخامت ۱۰ میلیمتر استفاده شد. ترکیب شیمیایی فولاد مورد نظر به روش طیف سنجی نوری مشخص و در جدول ۱ ارائه شده است.

برای انجام نورد سرد، نمونه ها به مدت حداقل ۱۵ دقیقه در مخلوط یخ - متانول با دمای ۱۵ – درجه سانتی گراد قرار داده شدند و سپس سیکل های نورد آغاز شد. سرعت غلتک های نورد بر اساس ۲۵۰ دور بر دقیقه دستگاه تنظیم شد. بین هر دو پاس نورد، نمونه به مدت حداقل ۲ دقیقه دوباره درون محلول قرار داده شد تا دمای ۱۵ – درجه سانتی گراد طی نورد حفظ شود. با انجام مد درصد کار سرد، ضخامت نمونه که پیش از نورد ۱۰ میلی متر بود، به ۲ میلی متر کاهش داده شد.

برای دستیابی به ساختاری ریزدانه لازم است که عملیات حرارتی آنیل بازگشتی روی نمونه های مارتنزیتی اجرا شود. در این فرایند با کنترل دما و زمان آنیل می توان به اندازه دانه های مختلف دست یافت. عملیات آنیل در یک کوره آزمایشگاهی و در اتمسفر هوا انجام شد. برای جلوگیری از رشد دانه ها پس از آنیل نمونه ها سریعا در آب کوئنچ شد. دمای آنیل در این پژوهش ۹۰۰ درجه سانتی گراد انتخاب شد. سه زمان آنیل ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه مورد توجه قرار گرفت. برای

می شوند. گفتنی است که ابتدا کوره به دمای مورد نظر رسیده، سپس نمونه ها برای انجام عملیات آنیل وارد کوره شده است. برای تمامی نمونه ها زمانی معادل ۳۰ ثانیه برای همدما شدن در نظر گرفته شد.

برای تصویربرداری، نمونهها با استفاده از رزیـن اپوکسی مانت، با سنبادههای شماره ۸۰، ۲۴۰، ۶۰۰، ۱۲۰۰ از جنس SiC سـنبادهزنـی و در نهایـت توسـط ذرات آلومینـا بـا انـدازه ۳/۰ میکرومتر پولیش شدند.

برای آشکارسازی مرزدانه های آستنیت و تعیین اندازه دانه، نمونه ها در ولتاژ مستقیم ۱ ولت در محلول اسید نیتریک ۶۷ درصد به مدت ۲ دقیقه الکترواچ شد. برای آشکارسازی فاز مارتنزیت از دو محلول اچ با ترکیب نسبت ۱۰۱ محلول ۲/۰ گرم متابی سولفیت سدیم در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۹۷ درصد در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر استفاده شد.

از میکروسکوپ نوری مدل EPIPHOT300 ساخت شرکت Nikon برای تصویربرداری نوری و از میکروسکوپهای الکترونی روبشی Camscan MV2300 و Philips XL30 برای تصویربرداری استفاده شد. بر اساس تصاویر بهدست آمده و دستورالعمل تقاطع خطی هاین<sup>۲</sup> در استاندارد ASTM E112-96، اندازه دانهها محاسبه و میانگین اندازه دانهها گزارش شد.

برای تحلیل فازی و عنصری نمونهها از الگوی پراش پرتو ایکس و دستگاه فریتوسکوپ و طیفسنج نوری استفاده شد. دستگاه پراش پرتو ایکس مورد استفاده، X'pert Philips با هدف مسی (تابش Cu-K<sub>α</sub> با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) بود و تابش در زوایای ۲۵ برابر با ۴۰ تا ۱۰۰ درجه انجام شد.

دستگاه فریتوسکوپ ، مدل MP30E-S ساخت شرکت Fisher آلمان است. اندازه گیری میزان فاز مارتنزیت 'α با این دستگاه بر پایه فرومغناطیس بودن فاز 'α صورت می گیرد. برای کمینه کردن خطای اندازه گیری، میزان مارتنزیت در نقاط مختلف نمونه اندازه گیری شد که برای هر نمونه حداقل ۱۰ بار تکرار شد. اعداد اندازه گیری شده با استفاده از دستگاه

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ۳۰۴ ال استفاده شده در این پژوهش

Fe	С	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Р	S	Со	Cu	V	عنصر
بقيه	°/°T۶	۱۸/۳۵	$\Lambda/\circ 1$	۰/۱۵	1/74	۰/۳۲	۰/۰۲	•/••۵	۰/۱۳	•/74	۰/۱	درصد وزني

فریتوسکوپ برای اندازهگیری درصد فاز مارتنزیت، با فاکتور ۱/۷۱ تصحیح و سپس گزارش شد.

برای بررسی اثر اندازه دانه بر رفتار خوردگی نمونههای فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال، نمونههایی با ابعاد ۲×۱۰×۱۰ میلیمتر آماده شد. برای آمادهسازی نمونهها، یک سیم مسی به هر نمونه لحیمکاری شد و سپس کل مجموعه (نمونه همراه با سیم) در رزین اپوکسی مانت سرد شد.

پیش از همه آزمونها، تمامی نمونهها با کاغ ذهای مرط وب سنباده شماره ۸۰ ۲۴۰، ۶۰۰ و ۱۲۰۰ سنبادهزنی شد. نمونههای آماده شده برای آزمون غوطهوری پس از سنبادهزنی، با ذرات آلومینا با اندازه ۲۳/۰ میکرومتر پولیش نیز شد. سپس نمونهها با استون چربیزدایی، با آب مقطر شستشو و در نهایت با جریانی از هوای گرم خشک شد. همان گونه که اشاره شد، سطح تماس محلول و نمونه ۱ سانتی متر مربع بود.

همه آزمونها در یک سل سه الکترودی شامل الکترود مرجع Ag/AgCl حاوی محلول KCl اشباع، الکترود کمکی از جنس پلاتین و الکترود کار (نمونهها) درون الکترولیت اسید کلریدریک ۱/۰ مولار و با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل مثل مشد. AMETEK 2273 ساخت شرکت AMETEK انجام شد. آزمونهای خوردگی در محلول اسید کلریدریک ۱/۰ مولار و به صورت آزاد، هوادار انجام شد. در این پژوهش آزمونهای پلاریزاسیون سیکلی مطابق استاندارد AB-G61 Ref اجرا پلاریزاسیون سیکلی مطابق استاندارد AB-G61 اجرا شده است. آزمونهای پلاریزاسیون در فاصله زمانی حداکثر یک شده است. آزمونهای پلاریزاسیون در فاصله زمانی حداکثر یک ساعت از آمادهسازی و در دمای محیط (۳±۲۵ درجـه سانتی گراد) انجام شد. هر آزمون حداقل سه بار تکرار شد تا از تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل شود.

تمامی پتانسیل های گزارش شده در این پژوهش نسبت به

الکترود مرجع Ag/AgCl حاوی محلول KCl اشباع بـا پتانسـیل ۰/۱۹۷+ ولت نسبت به الکترود استاندارد هیدروژن است.

برای اطمینان یافتن از به تعادل رسیدن الکترود کار در الکترولیت، پیش از انجام هر آزمون، پتانسیل مدار باز نمونه بهمدت حداقل ۱۵۰۰ ثانیه اندازهگیری شد. ثابت شدن پتانسیل مدار باز نمونه در زمان، به معنای آسایش نمونه است. معیار آسایش، شیب ۲ میلیولت بر دقیقه در نظر گرفته شد، بدان معنا که زمانی که شیب منحنی پتانسیل – زمان به کم تر از ۲ میلیولت بر دقیقه برسد، آسایش حاصل شده است [۱۶].

برای انجام آزمون غوطهوری، نمونهها پس از آمادهسازی به مدت ۴۸ ساعت درون محلول اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار قرار داده شد. بر اساس پیشنهاد استاندارد 72–ASTM G31، حجم محلول باید به اندازه حداقل ۴/۱ میلی لیتر به ازای واحد مساحت نمونه در مقیاس میلی متر مربع باشد. در این پژوهش حجم محلول، بیشتر از میزان محاسبه شده، در حدود ۱۰۵ میلی لیتر در نظر گرفته شد. در این آزمون محلول بدون تلاطم (ساکن) بود.

آزمون پلاریزاسیون سیکلی در مرحله رفت از پتانسیل ۲۵۰- میلیولت نسبت به پتانسیل مدار باز شروع شد و تا پتانسیل ۵/۰ ولت ادامه یافت. نرخ روبش پتانسیل در آزمونهای تافل و پلاریزاسیون سیکلی ۱ میلیولت بر ثانیه بود. نرخ انحلال فلز در منطقه رویین برابر با چگالی جریان رویین است.

## ۳- نتايج و بحث

تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه خام در شکل ۱ نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده میشود، ریزساختار فولاد زنگنزن ۴۰۴ ال اولیه شامل فاز آستنیت با دانههای هممحور (اندازه دانه ۴±۳۲ میکرومتر) است. فازی که بهصورت خطوط



شکل ۱- ریزساختار فولاد زنگنزن ۴۰۴ ال خام در دو بزرگنمایی مختلف



شکل ۲ – الگوی پراش پرتو ایکس فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال

تیره رنگ در شکل ۱ وجود دارد، فریت دلتای تشکیل شده در مراحل اولیه انجماد است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه خام ۳۰۴ ال در شکل ۲ ارائه شده است که در آن قلههای آستنیت با شدت زیاد دیده می شود. به دلیل اینکه میزان فریت این نمونه از ۵ درصد کل ریز ساختار کم تر بوده است، در الگوی پراش پرتو ایکس آشکار نشده است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونههای مختلف تولید شده پس از ۸۰ درصد کار سرد و آنیل شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد طی زمانهای مختلف ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه بهترتیب در شکلهای ۳ تا ۵ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، ریزساختار شامل دانههای هم محور آستنیت همراه با مقدار کمی فریت دلتاست. فرایند ترمومکانیکی انجام شده بر فاز فریت دلتا اثری نداشت و تغییری در ریزساختار این فاز مشاهده نشد.

سختی نمونه ها پیش از آنیل تقریباً ۵ ± ۳۷۰ ویکرز بود. این سختی در مقایسه با سختی نمونه ها، پیش از نورد سرد بیش تر است. رابطه هال- پچ این موضوع را به خوبی تشریح میکند. بر اساس رابطه هال- پچ استحکام و سختی با اندازه دانه رابطهای معکوس دارد [۱۷]. بنابراین با کاهش اندازه دانه، سختی افزایش می یابد. احتمال می رود که تشکیل مرزهای فرعی و افزایش چگالی مرز دانه در نمونه ها نیز موجب افزایش سختی شده باشد [۱۸]. خلاصه کل فرایند انجام شده و میانگین اندازه دانه هر نمونه در جدول ۲ آورده شده است.

پتانسیل مدار باز نمونههای ۱، ۳ و ۵ در شکل ۶ آورده شده است که نشاندهنده تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان است. مشاهده می شود که پتانسیل مدار باز، پس از گذشت رابطهای معکوس دارد [۱۷]. بنابراین با کاهش اندازه دانه، سختی افزایش می یابد. احتمال می رود که تشکیل مرزهای فرعی و افزایش

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴

۶۵



شکل ۳– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه شماره ۱ (۸۰ درصد کارسرد، آنیل در ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱ دقیقه)



شکل ۴– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه شماره ۳ (۸۰ درصد کارسرد، آنیل در ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۵ دقیقه)



شکل ۵– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه شماره ۵ (۸۰ درصد کارسرد، آنیل در ۹۰۰ درجه سانتیگراد بهمدت ۱۸۰ دقیقه)

پتانسیل مدار باز نمونههای ۱، ۳ و ۵ در شکل ۶ آورده شده است که نشاندهنده تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان است. مشاهده میشود که پتانسیل مدار باز، پس از گذشت

چگالی مرز دانه در نمونهها نیـز موجـب افـزایش سـختی شـده باشد [۱۸]. خلاصه کـل فراینـد انجـام شـده و میـانگین انـدازه دانه هر نمونه در جدول ۲ آورده شده است.

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴

		<u> </u>	<b>J</b>	
اندازه دانه (میکرومتر)	زمان أنيل (دقيقه)	دمای آنیل (C°)	کار سرد (درصد)	كد نمونه
۰/۵±۰/۰۴	١			١
٣/١±•/۴	۵	٩。。	٨٥	٣
11/0±1/1	١٨٠			۵

جدول ۲- اندازه دانه نمونههای تولید شده به همراه پارامترهای عملیاتی



شکل ۶– پتانسیل مدار باز نمونه های ۱، ۳ و ۵

حـدود ۱۲۰۰ ثانیـه بـه حـالتی شـبهپایـدار در مقـدار حـدود ۱۲۰۰۰±۰/۰۶- ولت میرسد. صعودی بودن منحنیهـا بـهمعنـای تشکیل خودبهخودی لایهای رویین بر سطح الکترودهاست کـه از خوردگی بیشتر نمونه ممانعت میکند.

هرچه پتانسیل مدار باز اولیه (پتانسیل مدار باز در زمان صفر) مثبت تر باشد، لایه اکسیدی تشکیل شده در هوا، محافظ تر است [۱۹]. بر اساس شکل ۶ تفاوت محسوسی در پتانسیل مدار باز اولیه و پتانیسل مدار باز در حالت شبهپایدار نمونههای ریزدانه و درشتدانه مشاهده نشد. این امر بدان معناست که پتانسیل مدار باز، تفاوتی را بین لایههای اکسیدی تشکیل شده روی سطح نمونهها (لایه تشکیل شده در هوا پیش از غوطهوری و لایه رویین تشکیل شده پس از غوطهوری در محلول) آشکار نساخت.

منحنی پلاریزاسیون سیکلی نمونههای ۱، ۳ و ۵ در شکل ۷ ارائه شده است. پتانسیل حفرهدار شدن نمونههای مختلف در جدول ۳ گزارش شده است. بر اساس نتایج بهدست آمده از آزمون پلاریزاسیون سیکلی، حلقه پسماند (هیسترزیس) تمامی نمونهها مثبت بود. مثبت بودن حلقه پسماند بهمعنای حضرهدار

شدن نمونه است. همچنین با افزایش اندازه دانه مقاومت به حفرهدار شدن کاهش یافته است. پتانسیل محافظت<sup>۴</sup> نمونهها تقریباً یکسان و در حدود ۴۰/۰±۰۲ ولت بود.

همان طور که مشخص است همه نمونه ها پس از عبور از پتانسیل خوردگی وارد ناحیه رویین می شوند. با افزایش پتانسیل به دلیل افزایش ضخامت لایه اکسیدی چگالی جریان خوردگی تقریبا ثابت باقی می ماند. با افزایش بیش تر پتانسیل در محلول های مهاجم مانند اسید کلریدریک، شکست زودرس لایه رویین یا حفره دار شدن رخ می دهد. پتانسیل این نقطه، پتانسیل حفره دار شدن، ج

شکست لایه رویین، موضعی است و با افزایش پتانسیل، جریان در اثر جوانهزنی و رشد حفرات افزایش مییابد. باید توجه داشت که چگالی جریان از تقسیم جریان اندازهگیری شده بر سطح نمونه بهدست میآید. وقتی خوردگی موضعی مانند حفرهدار شدن روی میدهد، ناحیهای که بهصورت فعال خورده میشود بسیار کوچک است. بنابراین چگالی جریان بهدست آمده نشانگر نرخ خوردگی موضعی نیست [۲۰].

درصورتی که محلول مهاجم نباشد، با افزایش پتانسیل فیلم اکسیدی با تولید آنیونهای قابل انحلال دچار انحلال میشود و رویین بودن این بار با انحلال لایه رویین و درپتانسیلهای بالاتر از پتانسیل حفرهدار شدن از بین میرود. به این پتانسیل، پتانسیل رویین گذرا<sup>م</sup>، E<sub>t</sub>، گفته میشود.

حفرهدارشدن در محیطهای کلریدی با پتانسیل حفرهدار شدن مشخص می شود و چون حفرهدارشدن در پتانسیل های مثبت تر نسبت به پتانسیل شکست رخ می دهد، این پتانسیل همواره به عنوان یک معیار طراحی به کار می رود. بررسی های



شکل ۷- منحنی پلاریزاسیون سیکلی نمونههای ۱، ۳ و ۵ در اسیدکلریدریک ۱/۰ مولار

پلاریزاسیون سیکلی، برخی پژوهشگران پتانسیل محافظت را فاقد اعتبار دانستهاند، اما باوجود نظرات مختلفی که وجود دارد، دان و همکارش با انجام آزمون الکتروشیمیایی طولانی مدت (۱۸ ماهه) نشان دادند که زیر پتانسیل محافظت حفرات رشدی نداشتهاند و تنها ۱۰ میلیولت بالاتر از پتانسیل محافظت، رشد حفرات آغاز شده است [۲۲].

فونتانا و گرین مدلی برای خوردگی شیاری<sup>۷</sup> فولاد زنگنزن در محیطهای هالیدی خنثی ارائه کردهاند که با انجام اصلاحاتی بهعنوان مدلی کلی برای توصیف خوردگی موضعی اکثر آلیاژها بهکار رفته است. این مدل چهار مرحله را برای شروع و رشد حفره پیشنهاد میکند [۲۳]. در ادامه، مکانیزم مطرح شده برای خوردگی موضعی یا حفرهدار شدن فولادهای زنگنزن بهصورت خلاصه تشریح می شود.

فلز رویینشده از لحاظ ترمودینامیکی بسیار ناپایـدار است. فلز، محلول و پتانسیل تعیین کننده وضعیت لایه رویینانـد. اگـر لایه رویین در اثر هر پدیدهای آسیب ببینـد، فلـز در آن ناحیـه بهصورت فعال و بهدلیل بالا بودن پتانسیل بـا نـرخ بسیار بـالا خورده می شود. یونهای کلرید نقش بسیار مـوثری در تخریب لایه اکسیدی دارند. در ایـن حالـت نـواحی اطـراف، کـه هنـوز

جدول ۳- پتانسیل حفرهدار شدن نمونهها

در اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار					
پتانسیل حفرہدار شدن (ولت)	نمونه				
۰/۴۲±۰/۰۳	١				
۰/٣٧±۰/۰۵	٣				
•/Y9±•/•Y	۵				

دقیق نشان داده است که جریان رویین فولادهای زنگنزن (مابین پتانسیل رویین شدن و پتانسیل حفرهدارشدن) در محیطهای کلریدی دارای نویز بسیار بیشتری نسبت به محیطهای فاقد کلرید است. پیدایش این نویزها ناشی از جوانهزنی و گسترش حفرات شبهپایدار است. حفرات شبهپایدار حفراتی هستند که برای مدت زمان کوتاهی رشد میکنند و سپس در اثر رویین شدن دوباره<sup>3</sup> از بین میروند [۲۱].

باور بر آن است که برای جوانهزنی و رشد پایدار حفره، پتانسیل باید بیش تر از پتانسیل حفرهدارشدن باشد. اما اگر نقصی روی سطح فلز وجود داشته باشد، در پتانسیل های بالاتر از پتانسیل محافظت، رشد میکند. بهدلیل مدت زمان کم آزمون های الکتروشیمیایی ارزیابی خوردگی موضعی مانند

رویین هستند نقش کاتد را بازی میکنند. یکی از پیامدهای ایـن رخداد، انتقال یون،ها به ناحیه شکست لایه رویین برای برقراری جریان است. در اثر هیدرولیز این یون ها، محلول در آن ناحیه رفته رفته اسیدیتر میشود (پی اچ محلول کاهش مییابد). اگر این فرایند منجر به تشکیل محلـول موضـعی (سـل انسـدادی^) دارای یون،های مهاجم بشود، خوردگی موضعی اجتناب ناپذیر خواهد بود [۲۱].

مشاهده شد که با کاهش اندازه دانه پتانسیل حفرهدار شدن به مقادیر نجیبتری افزایش یافته است (شکل ۷). بنابراین ریزدانه کردن فولاد زنگنزن به افزایش مقاومت حفرهدارشدن منجر شده است. حفرهدار شدن فولادهای دانه درشت در تعداد کمشمار ولی با حفرههای وسیع و عمیق رخ میدهد. اما در فولادهای ریزدانه، تعداد به نسبت زیادتری حفرههای کوچک تشکیل می شود که این امر موجب افزایش مقاومت خوردگی حفرهای میشود. درستی عبارت یادشده با آزمون غوطهوری تأىىد شد.

ونگ و لی [۲۴] با اندازهگیری تابع کار الکترون<sup>°</sup> (مقدار کار الکتریکی لازم برای صفر کردن سطح شکلی در یک فلز، کمینه انرژی مورد نیاز برای استخراج یک الکترون از درون ماده تا سطح) که نشاندهنده پایداری شیمیایی سطح است نتیجه گرفتند که فولاد زنگنزن ۳۰۴ کار و آنیل شده با اندازه دانه نانومتری پایداری شیمیایی بالاتری نسبت به فولاد زنگنزن خام دارد. پایداری شیمیایی اندازهگیری شده مربوط بـ لایـه رویـین فولاد است و نشان میدهد که در اثر ریزدانه شدن، پایداری شيميايي لايه رويين افزايش يافته، اين امر موجب نجيبتر شدن يتانسيل حفرهدار شدن مي شود.

دلیل دیگری که برای افزایش مقاومت حفرهدار شدن با ریزدانه شدن گفته شده است، افزایش نفوذ کروم به سطح است. مقاومت خوردگی بالای فولاد زنگنزن ناشی از تشکیل لایه رویینی غنی از کروم است. با ریزدانه شدن، چگالی مرزدانهها افزایش می یابد که موجب نفوذ بیش تر کروم به سطح می شود. بنابراین لایه رویین از کروم غنی تر شده مقاومت خوردگی

بالاترى از خود نشان مىدهد [۲۴، ۲۵]. منگ و همكارانش [۲۶] نيز ثابت كردهاند كه لايه رويين آليـاژ Fe-10Cr بـا انـدازه دانـه نانومتری، کروم بیشتری نسبت به لایه رویین آلیاژ حالت ریختگی داشته است. ژنگ و همکارانش گزارش کردهانـد کـه تفاوتی میان لایه رویین فولاد زنگنزن ۳۰۴ نانو ساختار و خام مشاهده نکردهاند و اثر نانو ساختار شدن بر نفوذ کروم در دمای محيط ناچيز است. آنها افزايش فشردگي `' لايه رويين با کاهش اندازه دانه را موجب بهبود مقاومت خوردگی موضعی دانستهاند [۲۲].

نشان داده شده است که یون کلرید در تخریب لایـه رویـین نقش موثری دارد. بر اساس پژوهش لیو و همکارانش [۲۷] با کاهش اندازه دانه جذب یون کلرید به لایه رویین کم میشود و این امر نیز یکی از دلایل افزایش مقاومت خوردگی موضعی با کاهش اندازه دانه است.

منشأ پيدايش حلقه پسماند مثبت به رقابت نفوذ فلز و نرخ انحلال آن در حفرات مرتبط است. پیش تر ذکر شد که با تشکیل سل انسدادی و هیدرولیز محصولات خوردگی، فلز به صورت فعال در حفرات خورده می شود. نیروی محرکهای بسیار قـوی، ناشی از تمایل به نفوذ در اثر بالا بودن غلظت این محصولات (بالا بودن پتانسیل شیمیایی که با علامت µ در ترمودینامیک شناخته میشود) وجود دارد که موجب پراکندگی آنها میشود. در پتانسیل های بالا نرخ خوردگی بسیار بالاست و بر نرخ نفوذ چیره میشود. بنابراین محلول درون ناحیه مرده همچنان مهاجم باقی میماند. با شروع و ادامه روبش معکوس پتانسیل، نیـروی محرکه خوردگی رفتهرفته کم و کمتر می شود و با گذشت زمان، محصولات خوردگی به خارج از ناحیه مرده نفوذ میکند. در نتیجه حفرات دوباره رویین شده، شدت جریان به مرور کم میشود. با کاهش پتانسیل در اثر روبش معکوس و کاهش شدت جریان در اثر رویین شدن حفرات حلق پسماند مثبت تشکیل میشود (شکل ۷) [۱۸].

بهمنظور مشاهده رفتار فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال با اندازه دانه های مختلف از جنبه مقاومت به حفر مدارشدن، نمونه ها

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴

DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6 ]

۶٩

بهمدت ۴۸ ساعت در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار غوطهور شدند. شکل ۸، تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونههای با اندازه دانههای مختلف پس از آزمون غوطهوری را نشان میدهد.

نتایج نشان میدهد که با افزایش اندازه دانه، تعداد، قطر دهانه و عمق حفرات افزایش داشته است؛ به این معنا که کاهش اندازه دانه موجب افزایش مقاومت خوردگی فولاد از دید حفرهدار شدن شده است. این نتایج در تطابق کامل با یافتههای حاصل از آزمون پلاریزاسیون سیکلی است. دیچینو و کنی [1۵] نیز به نتیجه مشابهی دست یافتهاند.

### ۴- نتیجهگیری

در ایـن پـژوهش، بـا اسـتفاده از روش دگرگـونی مـارتنزیتی، فولاد زنگنزن آستنیتی ۳۰۴ ال با اندازه دانه های مختلف تولید شد. به این ترتیب که با انجام ۸۰ درصد نورد سرد بر روی ورق فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال، ریزساختار از آستنیت نیمه پایدار به مارتنزیت شکسته شده تبدیل شد. سپس با کنترل دما و زمان فرایند آنیل بازگشتی، رشد و اندازه دانهها کنترل شد و فولاد زنگنزن در پنج اندازه دانه مختلف به دست آمد. در نهایت اثر اندازه دانه بر رفتار خوردگی فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال در محلول کاهنده اسید کلریدریک ۰/۱ مـولار با استفاده از آزمونهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. بـر اساس نتایج بهدست آمده مشخص شد که نمونههای با اندازه دانه متفاوت در تمامی روش های الکتروشیمیایی مورد استفاده، نرخ خوردگی تقریباً یکسانی (چگالی جریان خوردگی در حدود ۶/۰ میکروآمپر) دارنـد. بـه ایـن معنـا کـه پایداری لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال موجب شده است که افزایش اندازه دانه باعث افزایش نرخ خوردگی در اسید کلریـدریک ۱/۰ مـولار نشـود. هـمچنـین، فولاد زنگنزن ۳۰۴ ال در اسید کلریدریک ۰/۱ مولار، بدون نشان دادن رفتار فعال، رفتار رویین از خود نشان میدهد. نتایج آزمونهای پلاریزاسیون سیکلی و غوط هوری نشان داد



شکل ۸- تصاویر سطح نمونه ها پس از ۴۸ ساعت غوطهوری در اسیدکلریدریک ۱/۰ مولار: الف) نمونه شماره ۱، ب) نمونه شماره ۳ و ج) نمونه شماره ۵

که با کاهش اندازه دانه، پتانسیل حفرهدارشدن بهمقادیر نجیبتری افزایش مییابد.

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۴

وإژەنامە

- 1. interstitial free steel
- 2. Heyn's linear intercept procedure
- 3. feritscope
- 4. protection potential
- 5. transpassive potential
- 6. repassivation
- 7. crevice corrosion
- 8. occlude cell
- 1. Davis, J.R., Stainless Steels, ASM International, 1994.
- 2. Lo, K.H., Shek, C.H. and Lai, J., "Recent Developments in Stainless Steels", Materials Science and Engineering: R, Vol. 65, pp. 39-104, 2009.
- 3. Karjalainen, L., Taulavuori, T., Sellman, M. and Kyrolainen, A., "Some Strengthening Methods for Austenitic Stainless Steels", Steel Research International, Vol. 79, pp. 404, 2008.
- 4. Song, R., Ponge, D., Raabe, D., Speer, J. and Matlock, D., "Overview of Processing, Microstructure and Mechanical Properties of Ultrafine Grained BCC Steels", Materials Science and Engineering: A, Vol. 441, pp. 1-17, 2006.
- 5. Jinlong, L. and Hongyun, L., "Comparison of Corrosion Properties of Passive Films Formed on Phase Reversion Induced Nano/Ultrafine-Grained 321 Stainless Steel", Applied Surface Science, Vol. 280, pp. 124-131, 2013.
- 6. Sabooni, S., Karimzadeh, F. and Enayati, M., "Thermal Stability Study of Ultrafine Grained 304L Stainless Steel Produced by Martensitic Process", Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 23, pp. 1665-1672, 2014.
- 7. Hamdy, A.S., El-Shenawy, E. and El-Bitar, T., "The Corrosion Behavior of Niobium Bearing Cold Deformed Austenitic Stainless Steels in 3.5% NaCl Solution", Materials Letters, Vol. 61 pp. 2827-2832, 2007.
- 8. Vinogradov, A., Mimaki, T., Hashimoto, S. and Valiev, R., "On the Corrosion Behaviour of Ultra-Fine Grain Copper", Scripta Materialia, Vol. 41, pp. 319-326, 1999.
- 9. Balyanov, A., Kutnyakova, J., Amirkhanova, N., Stolyarov, V., Valiev, R., Liao, X., Zhao, Y., Jiang, Y., Xu, H. and Lowe, T., "Corrosion Resistance of Ultra Fine-Grained Ti", Scripta Materialia, Vol. 51, pp. 225-229, 2004.
- 10. Son, I., Nakano, H., Oue, S., Kobayashi, S., Fukushima, H. and Horita, Z., "Pitting corrosion Ultrafine-Grained Resistance of Aluminum Processed by Severe Plastic Deformation", Materials Transactions, Vol. 47 pp. 1163, 2006.
- 11. Makarov, G. and Saltykov, S., "The Effect of Ferrite Grain Size in 08 Steel on Corrosion Current", Protection of Metals, Vol. 36 pp. 69-73, 2000.

12. Sherif, E.S.M. and Seikh, A.H., "Effects of Grain Refinement on the Corrosion Behaviour of Microalloyed Steel in Sulphuric Acid Solutions", International Journal of Electrochemical Science, Vol. 7, pp. 7567-7578, 2012.

10. compactness

9. electron work function (EWF)

- 13. Singh, R., Chowdhury, S.G. and Chattoraj, I., "Modification of Sensitization Resistance of AISI 304L Stainless Steel through Changes in Grain Size and Grain Boundary Character Distributions", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 39, pp. 2504-2512, 2008.
- 14. Nishimura, T., "Rust Formation and Corrosion Performance of Si-and Al-Bearing Ultrafine Grained Weathering Steel", Corrosion Science, Vol. 50, pp. 1306-1312, 2008.
- 15. Di Schino, A. and Kenny, J., "Effects of the Grain Size on the Corrosion Behavior of Refined AISI 304 Austenitic Stainless Steels", Journal of Materials Science Letters, Vol. 21, pp 1631-1634, 2002.
- 16. Ghahremaninezhad, A., Asselin, E. and Dixon, D.G., "Electrochemical Evaluation of the Surface of Chalcopyrite during Dissolution in Sulfuric Acid Solution", Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 5041-5056, 2010.
- 17. Ralston, K.D., Birbilis, N. and Davies, C.H.J., "Revealing the Relationship between Grain Size and Corrosion Rate of Metals", Scripta Materialia, Vol. 63, pp. 1201-1204, 2010.
- 18. Heakal, F.E.T., Hefny, M.M. and El-Tawab, A.M.A., "Electrochemical Behavior of 304L Stainless Steel in High Saline and Sulphate Solutions Containing Alga Dunaliella Salina and β-carotene", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 491, pp. 636-642, 2010.
- 19. Waseda, Y. and Suzuki, S., Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Springer, 2006.
- 20. Lippold, J.C. and Kotecki, D.J., Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, Wiley-VCH, 2005.
- 21. Shreir, L.L., Corrosion, Vol. I. Metal/Environment Reactions, Butterworth & Co. Ltd., 2000.
- 22. Dunn, D.S., Sridhar, N. and Cragnolino, G.A., "Effects of Surface Chromium Depletion on Localized Corrosion of Alloy 825 as a High-Level Nuclear Waste Container Material", Proceedings of

DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.7.6 ]

مراجع

٧١

the Corrosion/94, NACE, P. 138, 1994.

- 23. Fontana, M.G. and Greene, N.D., *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1967.
- Wang, X. and Li, D., "Mechanical, Electrochemical and Tribological Properties of Nano-Crystalline Surface of 304 Stainless Steel", *Wear*, Vol. 255, pp. 836-845, 2003.
- 25. Ralston, K. and Birbilis, N., "Effect of Grain Size on Corrosion: A Review", *Corrosion*, Vol. 66,

pp. 075005-075013, 2010.

- 26. Meng, G., Li, Y. and Wang, F., "The Corrosion Behavior of Fe–10Cr Nanocrystalline Coating", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 4277-4284, 2006.
- Liu, L., Li, Y. and Wang, F., "Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline Materials- A Review", *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 26, pp. 1-14, 2010.