تأثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال

مسعود عطاپور*، محمد مهدی دانا و فخرالدین اشرفی‌زاده
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۳/۰۸/۰۴– دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۱۱/۱۵)

چکیده – در این پژوهش به‌بررسی تاثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ال در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار پرداخته شده است. برای این‌کار، ساختارهایی با اندازه دانه‌های ۰/۵، ۳ و ۱۲ میکرومتر از طریق دگرگونی مارتنزیتی با ۸۰ درصد نورد سرد و بازگشت آن به آستنیت با آنیل بازگشتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و زمان‌های ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه تولید شد. برای ارزیابی رفتار خوردگی از آزمون‌های الکتروشیمیایی پلاریزاسیون سیکلی و غوطه‌وری استفاده شد. نتایج نشان داد که نمونه‌های با اندازه دانه‌های مختلف نرخ خوردگی یکنواخت یکسانی دارند. با وجود این، بر اساس آزمون‌های پلاریزاسیون سیکلی مشخص شد که با کاهش اندازه دانه، مقاومت در برابر حفره‌دار شدن بهبود یافته است به‌طوری‌که پتانسیل حفره‌دار شدن از ۲۹۰ میلی‌ولت برای اندازه دانه ۱۲ میکرومتر به ۴۲۰ میلی‌ولت برای اندازه دانه ۰/۵ میکرومتر افزایش یافت.

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

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

M. Atapour*, 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***

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: m.atapour@cc.iut.ac.ir

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

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 mV$_{Ag/Agcl}$ for grain size of 12 micrometers to 420 mV$_{Ag/Agcl}$ 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، جوش‌پذیری و شکل‌پذیری مطلوب به‌طور گسترده در صنایع مختلف استفاده می‌شوند. 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 محدودیت‌هایی برای استفاده از این فولادها در برخی از کاربردها شده است [۱]. بر این اساس امروزه تلاش‌های زیادی به‌منظور بهبود خواص مکانیکی این فولادها صورت گرفته است [۲]. استحکام بخشی با استفاده از ایجاد محلول جامد یا فاز ثانویه، سختی رسوبی و ریز کردن دانه از جمله مهم‌ترین روش‌های بهبود استحکام این فولادها به‌شمار می‌رود [۳]. در بین این روش‌ها، ریز کردن دانه به‌دلیل افزایش هم‌زمان استحکام و انعطاف‌پذیری اهمیت بیش‌تری دارد و مطالعات زیادی را به خود اختصاص داده است. در سال‌های اخیر استفاده از تغییرشکل پلاستیکی شدید و عملیات ترمومکانیکی برای ریزکردن دانه در فولادها به‌شدت 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 می‌کند [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 گزارش‌های متناقضی منتشر شده است [۷]. مقاومت به خورگی این فولادها مدیون تشکیل یک لایه اکسیدی سخت، چسبنده و مقاوم است که لایه رویین نامیده می‌شود. 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 به‌خوبی مشخص شده است که ریزساختار یک عامل کلیدی در زمینه رفتار خوردگی فلزات است. در این راستا پژوهش‌های 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 صورتی‌که دانه‌ها کاملاً هم‌محور باشند، قطر دانه ۱۵/۰۸ میکرومتر کمترین نرخ خوردگی را خواهد داشت. هم‌چنین گزارش شده است که با کاهش اندازه دانه، نرخ خوردگی فولاد میکروآلیاژی فریتی در اسید سولفوریک افزایش داشته است [۱۲].

بررسی مقاومت حساس‌شدن فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال در اندازه دانه‌های مختلف نشان داده است که در اندازه دانه‌های بیش از اندازه دانه بحرانی ۱۶ میکرومتر، افزایش مقاومت کم و در اندازه دانه‌های کم‌تر، افزایش مقاومت روند مثبت‌تر و چشم‌گیرتری داشته است [۱۳]. نیشیمورا [۱۴] نیز به نتایج مشابهی در مورد فولاد IF[1] دست یافته است.

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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

بـر خـوردگی فـولاد زنـگ‌نـزن ۳۰۴ در محـیط سـدیم کلریـد ۳/۵ درصد پرداخته‌اند. نتایج این پژوهش نشان داده است که بـا کاهش اندازه دانه مقاومـت بـه خـوردگی عمـومی افـت داشـته است، ولی مقاومت به خوردگی بـین دانـه‌ای و حفـره‌دار شـدن افزایش یافته است. با این وجـود، هنـوز مطالعـه کـاملی دربـاره خوردگی حفره‌ای فولادهای زنگ‌نزن با اندازه دانه‌های مختلـف که از طریق دگرگونی مارتنزیتی به‌دست آمده ارائه نشده اسـت. بر این اساس در این پژوهش به ارزیابی تاثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن۳۰۴ ال پرداخته شده است.

۲- مواد و روش پژوهش

در این پژوهش از ورق فولاد زنـگ نـزن ۳۰۴ ال بـه ضـخامت ۱۰ میلی‌متر استفاده شد. ترکیب شیمیایی فـولاد مـورد نظـر بـه روش طیف سنجی نوری مشـخص و در جـدول ۱ ارائـه شـده است.

برای انجام نورد سرد، نمونه‌ها به مدت حـداقل ۱۵ دقیقـه در مخلوط یخ - متانول با دمای ۱۵- درجـه سـانتی‌گـراد قـرار داده شدند و سپس سیکل‌های نورد آغاز شد. سرعت غلتک‌های نورد بر اساس ۲۵۰ دور بر دقیقه دستگاه تنظیم شد. بین هـر دو پـاس نورد، نمونه به‌مدت حداقل ۲ دقیقه دوباره درون محلول قرار داده شد تا دمای ۱۵- درجه سانتی‌گراد طی نورد حفظ شود. با انجـام ۸۰ درصد کار سرد، ضخامت نمونه که پیش از نورد ۱۰ میلی‌متـر بود، به ۲ میلی‌متر کاهش داده شد.

بـرای دسـت‌یـابی بـه سـاختاری ریزدانـه لازم اسـت کـه عملیات‌حرارتی آنیل بازگشتی روی نمونه‌های مـارتنزیتی اجـرا شود. در این فرایند با کنترل دما و زمان آنیل می‌توان بـه انـدازه دانه‌های مختلـف دسـت یافـت. عملیـات آنیـل در یـک کـوره آزمایشگاهی و در اتمسفر هوا انجـام شـد. بـرای جلـوگیری از رشد دانه‌ها پس از آنیل نمونه‌ها سریعا در آب کوئنچ شد. دمای آنیل در این پژوهش ۹۰۰ درجه سانتی‌گـراد انتخـاب شـد. سـه زمان آنیل ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه مـورد توجـه قـرار گرفـت. بـرای سادگی در ادامه این سه نمونه با شـماره‌هـای ۱، ۳ و ۵ معرفـی می‌شوند. گفتنی است که ابتدا کوره به دمای مورد نظـر رسـیده، سپس نمونه‌ها برای انجام عملیات آنیل وارد کوره شـده اسـت. برای تمامی نمونه‌ها زمانی معادل ۳۰ ثانیه برای هم‌دما شـدن در نظر گرفته شد.

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

برای آشکارسازی مرزدانه‌های آستنیت و تعیین انـدازه دانـه، نمونه‌هـا در ولتـاژ مسـتقیم ۱ ولـت در محلـول اسـید نیتریـک ۶۷ درصد به مدت ۲ دقیقه الکترواچ شد. برای آشکارسازی فاز مارتنزیـت از دو محلـول اچ بـا ترکیـب نسـبت ۱:۱ محلـول ۰/۲ گرم متابی سولفیت سـدیم در ۱۰۰ میلـی‌لیتـر آب مقطـر و ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۹۷ درصـد در ۱۰۰ میلـی‌لیتـر آب مقطر استفاده شد.

از میکروسـکوپ نـوری مـدل EPIPHOT300 سـاخت شرکت Nikon برای تصویربرداری نوری و از میکروسکوپ‌هـای الکترونی روبشـی Camscan MV2300 و Philips XL30 بـرای تصویربرداری استفاده شد. بر اساس تصـاویر بـه‌دسـت آمـده و دستورالعمل تقـاطع خطـی هـاین[۲] در اسـتاندارد ASTM E112-96، اندازه دانه‌ها محاسبه و میانگین اندازه دانه‌ها گزارش شد.

برای تحلیل فازی و عنصری نمونه‌ها از الگوی پـراش پرتـو ایکس و دستگاه فریتوسکوپ و طیف‌سنج نـوری اسـتفاده شـد. دستگاه پراش پرتـو ایکـس مـورد اسـتفاده، X'pert Philips بـا هدف مسی (تابش $Cu\text{-}K_\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) بـود و تابش در زوایای 2θ برابر با ۴۰ تا ۱۰۰ درجه انجام شد.

دسـتگاه فریتوسـکوپ[۳]، مـدل MP30E-S سـاخت شـرکت Fisher آلمان است. اندازه‌گیری میزان فاز مارتنزیـت α' بـا ایـن دستگاه بر پایه فرومغناطیس بودن فاز α' صورت می‌گیرد. بـرای کمینه کـردن خطـای انـدازه‌گیـری، میـزان مارتنزیـت در نقـاط مختلف نمونه اندازه‌گیری شد که برای هر نمونه حداقل ۱۰ بـار تکـرار شـد. اعـداد انـدازه‌گیـری شـده بـا اسـتفاده از دسـتگاه

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

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

عنصر	V	Cu	Co	S	P	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	C	Fe
درصد وزنی	۰/۱	۰/۲۴	۰/۱۳	۰/۰۰۵	۰/۰۲	۰/۳۲	۱/۲۴	۰/۱۵	۸/۰۱	۱۸/۳۵	۰/۰۲۶	بقیه

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 کاغذهای مرطوب سنباده شماره ۸۰، ۲۴۰، ۶۰۰ و ۱۲۰۰ سنباده‌زنی شد. نمونه‌های آماده شده برای آزمون غوطه‌وری پس از سنباده‌زنی، با ذرات آلومینا با اندازه ۰/۳ میکرومتر پولیش نیز شد. سپس نمونه‌ها با استون چربی‌زدایی، با آب مقطر شستشو و در نهایت با جریانی از هوای گرم خشک شد. همان‌گونه که اشاره شد، سطح تماس محلول و نمونه ۱ سانتی‌متر 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 ۰/۱ مولار و با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل PARSTAT 2273 ساخت شرکت AMETEK انجام شد. آزمون‌های خوردگی در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار و به صورت آزاد، هوادار انجام شد. در این پژوهش آزمون‌های پلاریزاسیون سیکلی مطابق استاندارد ASTM G61-86 و آزمون‌های غوطه‌وری مطابق استاندارد ASTM G31-72 اجرا شده است. آزمون‌های پلاریزاسیون در فاصله زمانی حداکثر یک ساعت از آماده‌سازی و در دمای محیط (۳±۲۵ درجه سانتی‌گراد) انجام شد. هر آزمون حداقل سه بار تکرار شد تا از تکرارپذیری نتایج اطمینان حاصل شود.

تمامی پتانسیل‌های گزارش شده در این پژوهش نسبت به الکترود مرجع Ag/AgCl حاوی محلول KCl اشباع با پتانسیل 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 کم‌تر از ۲ میلی‌ولت بر دقیقه برسد، آسایش حاصل شده است [۱۶].

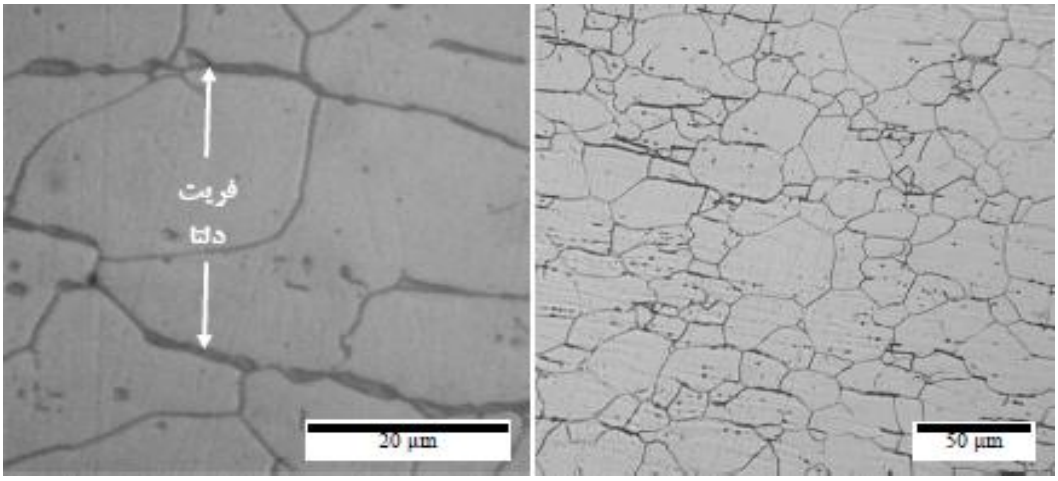
برای انجام آزمون غوطه‌وری، نمونه‌ها پس از آماده‌سازی به مدت ۴۸ ساعت درون محلول اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار قرار داده شد. بر اساس پیشنهاد استاندارد ASTM G31-72، حجم محلول باید به اندازه حداقل ۰/۴ میلی‌لیتر به ازای واحد مساحت نمونه در مقیاس میلی‌متر مربع باشد. در این پژوهش حجم محلول، بیش‌تر از میزان محاسبه شده، در حدود ۵۰۰ میلی‌لیتر 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 ۰/۵ 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.

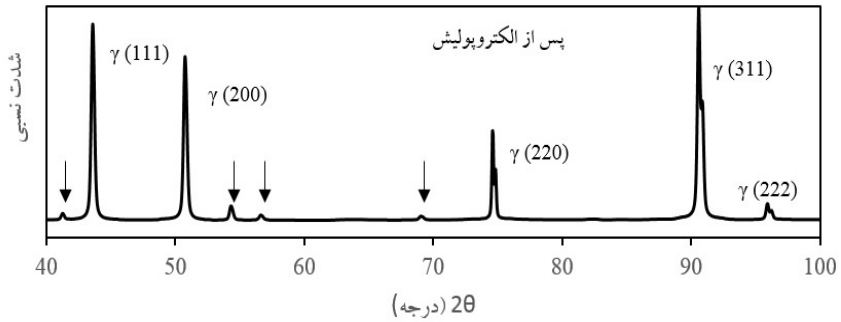
۳- نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه خام در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ریزساختار فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال اولیه شامل فاز آستنیت با دانه‌های هم‌محور (اندازه دانه ۴±۳۲ میکرومتر) است. فازی که به‌صورت خطوط

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]



شکل ۱- ریزساختار فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال خام در دو بزرگ‌نمایی مختلف



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال

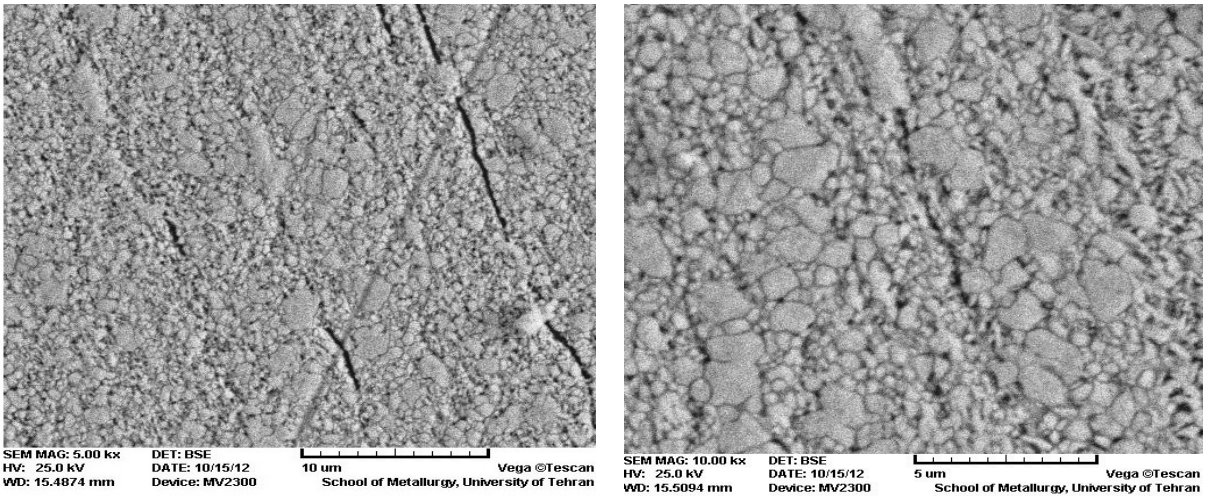
تیره رنگ در شکل ۱ وجود دارد، فریت دلتای تشکیل شده در مراحل اولیه انجماد است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه خام ۳۰۴ ال در شکل ۲ ارائه شده است که در آن قله‌های آستنیت با شدت زیاد دیده می‌شود. به‌دلیل اینکه میزان فریت این نمونه از ۵ درصد کل ریزساختار کم‌تر بوده است، در الگوی پراش پرتو ایکس آشکار نشده است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های مختلف تولید شده پس از ۸۰ درصد کار سرد و آنیل شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد طی زمان‌های مختلف ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه به‌ترتیب در شکل‌های ۳ تا ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ریزساختار شامل دانه‌های هم‌محور 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.

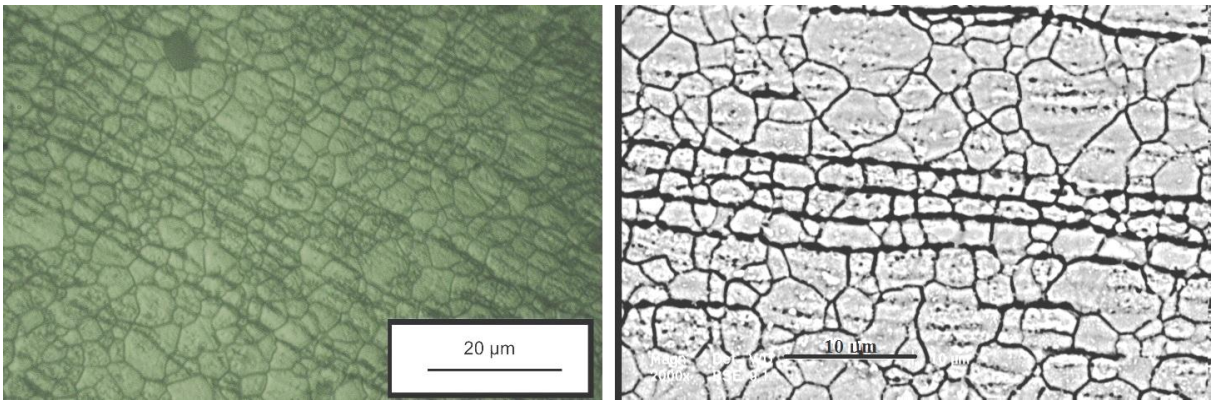
سختی نمونه‌ها پیش از آنیل تقریباً ۵ ± ۳۷۰ ویکرز بود. این سختی در مقایسه با سختی نمونه‌ها، پیش از نورد سرد بیش‌تر است. رابطه هال- پچ این موضوع را به‌خوبی تشریح می‌کند. بر اساس رابطه هال- پچ استحکام و سختی با اندازه دانه رابطه‌ای معکوس دارد [۱۷]. بنابراین با کاهش اندازه دانه، سختی افزایش می‌یابد. احتمال می‌رود که تشکیل مرزهای فرعی و افزایش چگالی مرز دانه در نمونه‌ها 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 می‌شود که پتانسیل مدار باز، پس از گذشت رابطه‌ای معکوس دارد [۱۷]. بنابراین با کاهش اندازه دانه، سختی افزایش می‌یابد. احتمال می‌رود که تشکیل مرزهای فرعی و افزایش

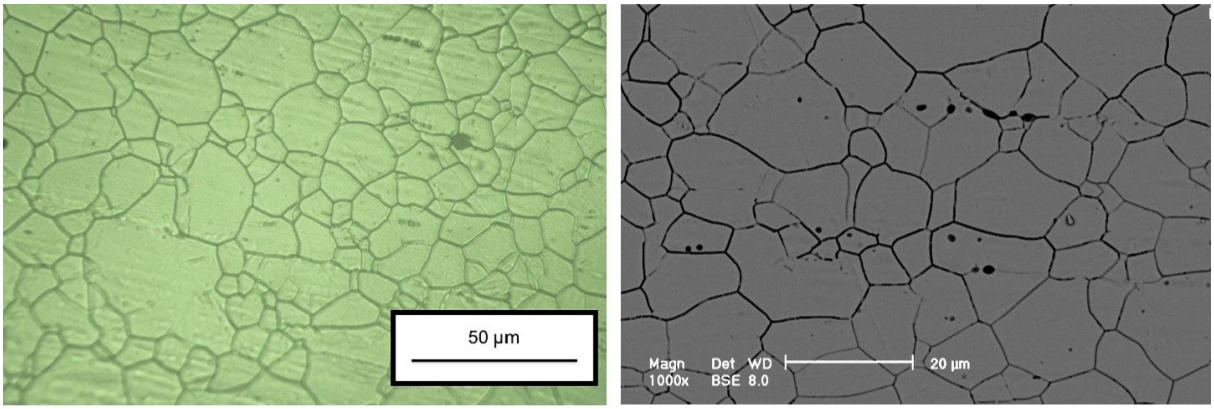
[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]



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



شکل ۴- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه شماره ۳ (۸۰ درصد کارسرد، آنیل در۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت ۵ دقیقه)



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه شماره ۵ (۸۰ درصد کارسرد، آنیل در ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌مدت۱۸۰ دقیقه)

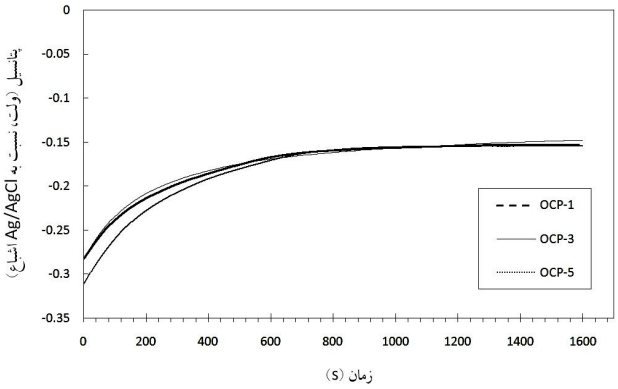
چگالی مرز دانه در نمونه‌ها نیز موجب افزایش سختی شده باشد [۱۸]. خلاصه کل فرایند انجام شده و میانگین اندازه دانه هر نمونه در جدول ۲ آورده شده است.

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

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

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

کد نمونه	کار سرد (درصد)	دمای آنیل ($^{\circ}C$)	زمان آنیل (دقیقه)	اندازه دانه (میکرومتر)
۱			۱	۰/۵±۰/۰۴
۳	۸۰	۹۰۰	۵	۳/۱±۰/۴
۵			۱۸۰	۱۱/۵±۱/۱



شکل ۶- پتانسیل مدار باز نمونه‌های ۱، ۳ و ۵

حدود ۱۲۰۰ ثانیه به حالتی شبه‌پایدار در مقدار حدود ۰/۱۶±۰/۰۲- ولت می‌رسد. صعودی بودن منحنی‌ها به‌معنای تشکیل خودبه‌خودی لایه‌ای رویین بر سطح الکترودهاست که از خوردگی بیش‌تر نمونه ممانعت می‌کند.

هرچه پتانسیل مدار باز اولیه (پتانسیل مدار باز در زمان صفر) مثبت‌تر باشد، لایه اکسیدی تشکیل شده در هوا، محافظ‌تر 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 تشکیل‌شده در هوا پیش از غوطه‌وری و لایه رویین تشکیل‌شده 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 حفره‌دار شدن نمونه است. هم‌چنین با افزایش اندازه دانه مقاومت به حفره‌دار شدن کاهش یافته است. پتانسیل محافظت[۴] نمونه‌ها تقریباً یکسان و در حدود ۰/۰۲±۰/۰۴ ولت بود.

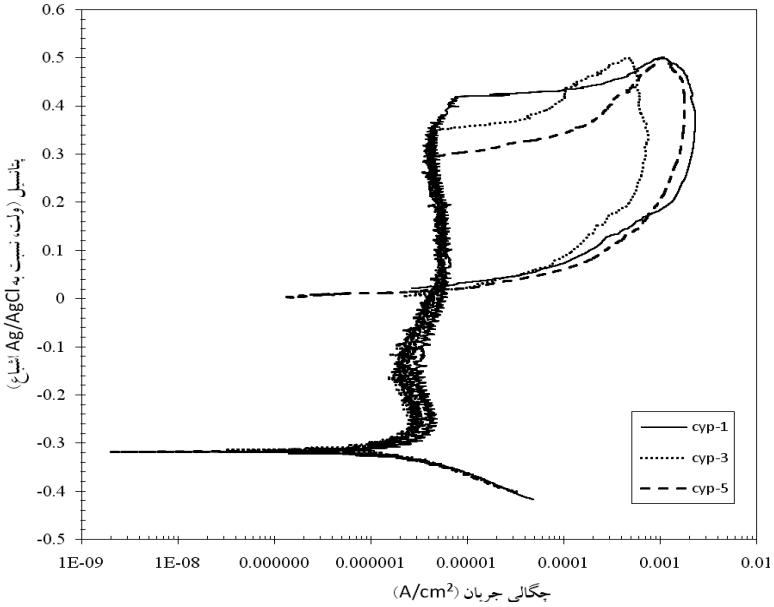
همان‌طور که مشخص است همه نمونه‌ها پس از عبور از پتانسیل خوردگی وارد ناحیه رویین می‌شوند. با افزایش پتانسیل به‌دلیل افزایش ضخامت لایه اکسیدی چگالی جریان خوردگی تقریبا ثابت باقی می‌ماند. با افزایش بیش‌تر پتانسیل در محلول‌های مهاجم مانند اسید کلریدریک، شکست زودرس لایه رویین یا حفره‌دار شدن رخ می‌دهد. پتانسیل این نقطه، پتانسیل حفره‌دار شدن، E_p، نامیده می‌شود.

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[۵]، E_t، گفته می‌شود.

حفره‌دارشدن در محیط‌های کلریدی با پتانسیل حفره‌دار شدن مشخص می‌شود و چون حفره‌دارشدن در پتانسیل‌های مثبت‌تر نسبت به پتانسیل شکست رخ می‌دهد، این پتانسیل همواره به‌عنوان یک معیار طراحی به‌کار می‌رود. بررسی‌های

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]



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

جدول ۳- پتانسیل حفره‌دار شدن نمونه‌ها در اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار

نمونه	پتانسیل حفره‌دار شدن (ولت)
۱	۰/۴۲±۰/۰۳
۳	۰/۳۷±۰/۰۵
۵	۰/۲۹±۰/۰۲

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[۶] از بین می‌روند [۲۱].

باور بر آن است که برای جوانه‌زنی و رشد پایدار حفره، پتانسیل باید بیش‌تر از پتانسیل حفره‌دارشدن باشد. اما اگر نقصی روی سطح فلز وجود داشته باشد، در پتانسیل‌های بالاتر از پتانسیل محافظت، رشد می‌کند. به‌دلیل مدت زمان کم آزمون‌های الکتروشیمیایی ارزیابی خوردگی موضعی مانند 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[۷] 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 می‌شود.

فلز رویین‌شده از لحاظ ترمودینامیکی بسیار ناپایدار است. فلز، محلول و پتانسیل تعیین کننده وضعیت لایه رویین‌اند. اگر لایه رویین در اثر هر پدیده‌ای آسیب ببیند، فلز در آن ناحیه به‌صورت فعال و به‌دلیل بالا بودن پتانسیل با نرخ بسیار بالا خورده می‌شود. یون‌های کلرید نقش بسیار موثری در تخریب لایه اکسیدی دارند. در این حالت نواحی اطراف، که هنوز

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

رویین هستند نقش کاتد را بازی می‌کنند. یکی از پیامدهای این رخداد، انتقال یون‌ها به ناحیه شکست لایه رویین برای برقراری جریان است. در اثر هیدرولیز این یون‌ها، محلول در آن ناحیه رفته رفته اسیدی‌تر می‌شود (پی اچ محلول کاهش می‌یابد). اگر این فرایند منجر به تشکیل محلول موضعی (سل انسدادی[8]) دارای یون‌های 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 می‌شود که این امر موجب افزایش مقاومت خوردگی حفره‌ای می‌شود. درستی عبارت یادشده با آزمون غوطه‌وری تأیید شد.

ونگ و لی [۲۴] با اندازه‌گیری تابع کار الکترون[9] (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 به لایه رویین فولاد است و نشان می‌دهد که در اثر ریزدانه شدن، پایداری شیمیایی لایه رویین افزایش یافته، این امر موجب نجیب‌تر شدن پتانسیل حفره‌دار شدن می‌شود.

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 می‌یابد که موجب نفوذ بیش‌تر کروم به سطح می‌شود. بنابراین لایه رویین از کروم غنی‌تر شده مقاومت خوردگی بالاتری از خود نشان می‌دهد [۲۴، ۲۵]. منگ و همکارانش [۲۶] نیز ثابت کرده‌اند که لایه رویین آلیاژ Fe-10Cr با اندازه دانه نانومتری، کروم بیش‌تری نسبت به لایه رویین آلیاژ حالت ریختگی داشته است. ژنگ و همکارانش گزارش کرده‌اند که تفاوتی میان لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ نانو ساختار و خام مشاهده نکرده‌اند و اثر نانو ساختار شدن بر نفوذ کروم در دمای محیط ناچیز است. آن‌ها افزایش فشردگی[10] لایه رویین با کاهش اندازه دانه را موجب بهبود مقاومت خوردگی موضعی دانسته‌اند [۲۲].

نشان داده شده است که یون کلرید در تخریب لایه رویین 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 پیدایش حلقه پسماند مثبت به رقابت نفوذ فلز و نرخ انحلال آن در حفرات مرتبط است. پیش‌تر ذکر شد که با تشکیل سل انسدادی و هیدرولیز محصولات خوردگی، فلز به صورت فعال در حفرات خورده می‌شود. نیروی محرکه‌ای بسیار قوی، 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 پتانسیل‌های 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، نیروی محرکه خوردگی رفته‌رفته کم و کم‌تر می‌شود 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 حلقه پسماند مثبت تشکیل می‌شود (شکل ۷) [۱۸].

به‌منظور مشاهده رفتار فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال با اندازه دانه‌های مختلف از جنبه مقاومت به حفره‌دارشدن، نمونه‌ها

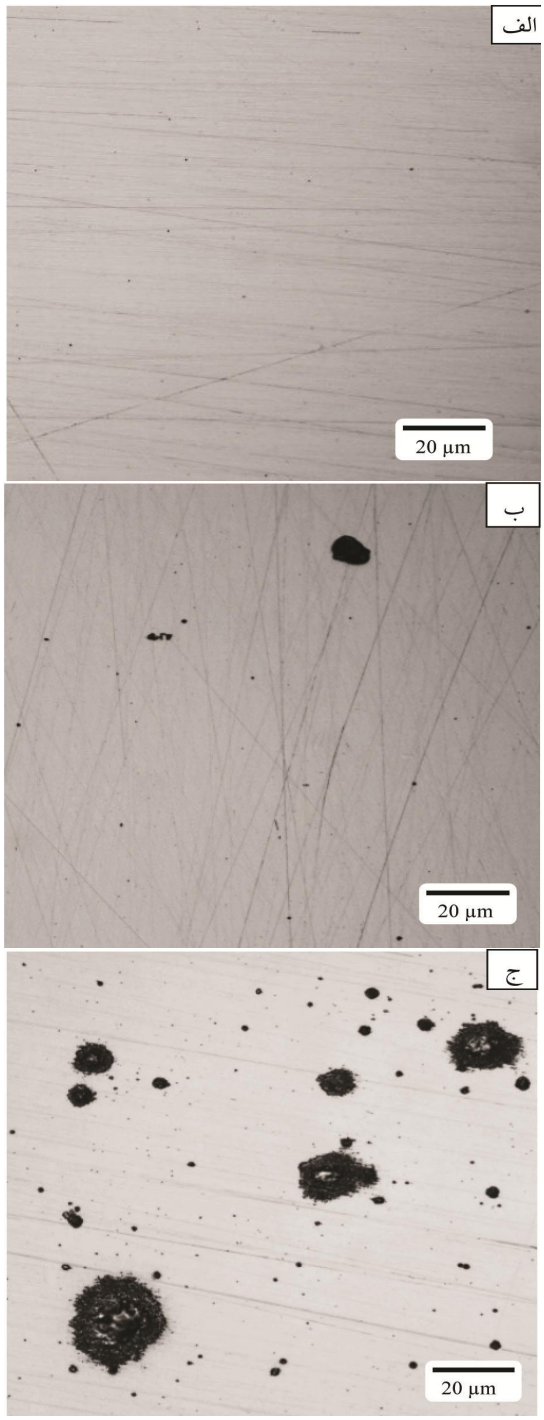
[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

بـه‌مـدت ۴۸ سـاعت در محلـول اسـید کلریـدریک ۰/۱ مـولار غوطـه‌ور شـدند. شـکل ۸، تصـاویر میکروسـکوپ نـوری از نمونه‌های با اندازه دانه‌های مختلف پس از آزمون غوطه‌وری را نشان می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد که با افـزایش انـدازه دانـه، تعـداد، قطـر دهانه و عمق حفرات افزایش داشته است؛ به این معنا که کاهش اندازه دانه موجـب افـزایش مقاومـت خـوردگی فـولاد از دیـد حفره‌دار شدن شده است. این نتایج در تطابق کامل با یافته‌هـای حاصـل از آزمـون پلاریزاسـیون سـیکلی اسـت. دی‌چینـو و کنی [۱۵] نیز به نتیجه مشابهی دست یافته‌اند.

۴- نتیجه‌گیری

در ایـن پـژوهش، بـا اسـتفاده از روش دگرگـونی مـارتنزیتی، فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ ال بـا انـدازه دانـه‌هـای مختلـف تولید شد. به این ترتیب که با انجام ۸۰ درصد نـورد سـرد بـر روی ورق فـولاد زنـگ‌نـزن ۳۰۴ ال، ریزسـاختار از آسـتنیت نیمه‌پایدار به مارتنزیت شکسـته شـده تبـدیل شـد. سـپس بـا کنترل دما و زمان فرایند آنیل بازگشتی، رشد و اندازه دانـه‌هـا کنترل شد و فولاد زنگ‌نزن در پـنج انـدازه دانـه مختلـف بـه دست آمد. در نهایت اثر اندازه دانه بر رفتـار خـوردگی فـولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال در محلول کاهنده اسید کلریدریک ۰/۱ مـولار با استفاده از آزمون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفـت. بـر اساس نتایج به‌دست آمده مشخص شد که نمونه‌های با انـدازه دانـه متفـاوت در تمـامی روش‌هـای الکتروشـیمیایی مـورد اسـتفاده، نـرخ خـوردگی تقریبـاً یکسـانی (چگـالی جریـان خوردگی در حدود ۰/۶ میکروآمپر) دارنـد. بـه ایـن معنـا کـه پایداری لایه رویین تشکیل‌شده روی فولاد زنـگ‌نـزن ۳۰۴ ال موجب شده است که افزایش اندازه دانه باعـث افـزایش نـرخ خوردگی در اسید کلریـدریک ۰/۱ مـولار نشـود. هـم‌چنـین، فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال در اسید کلریدریک ۰/۱ مـولار، بـدون نشان دادن رفتار فعال، رفتار رویـین از خـود نشـان مـی‌دهـد. نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون سیکلی و غوطـه‌وری نشـان داد



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

که با کاهش انـدازه دانـه، پتانسـیل حفـره‌دارشـدن بـه‌مقـادیر نجیب‌تری افزایش می‌یابد.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

واژه‌نامه

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
9. electron work function (EWF)
10. compactness

مراجع

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 Resistance of Ultrafine-Grained 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.
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: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]

[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]

the Corrosion/94, NACE, P. 138, 1994.
23. Fontana, M.G. and Greene, N.D., *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1967.
24. 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.
27. 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.

[DOR: 20.1001.1.2251600.1394.34.4.7.6]
[DOI: 10.18869/acadpub.jame.34.4.61]