

## 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 به بررسی تأثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ ال در محلول اسید کلریدریک ۱٪ مولار پرداخته شده است. برای این کار، 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 سیکنی 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 سیکنی مشخص شد که با کاهش اندازه دانه، مقاومت در برابر حفره‌دار شدن بهبود یافته است به طوری که 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

*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<sub>Ag/AgCl</sub> for grain size of 12 micrometers to 420 mV<sub>Ag/AgCl</sub> for grain size of 0.5 micrometers.*

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

## ۱- مقدمه

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 رفتار خوردگی 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. مثلاً در صورتی که 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 1IF دست یافته است.

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

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به دلیل 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 به دلیل 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 ریز کردن دانه در فولادها به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است [۴]. استفاده از دگرگونی مارتزیتی برای ریز کردن 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 عمدتاً 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 خوردگی این فولادها مدیون تشکیل یک لایه اکسیدی سخت، چسبنده و

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 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 طیفسنجی نوری مشخص و در جدول ۱ ارائه شده است.

برای انجام نورد سرد، نمونه‌ها به مدت حداقل ۱۵ دقیقه در مخلوط یخ - متانول با دمای ۱۵- درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و سپس سیکل‌های نورد آغاز شد. سرعت غلتک‌های 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 سانتی‌گراد طی نورد حفظ شود. با انجام ۸۰ درصد کار سرد، ضخامت نمونه که پیش از نورد ۱۰ میلی‌متر بود، به ۲ میلی‌متر کاهش داده شد.

برای دستیابی به ساختاری ریزدانه لازم است که عملیات حرارتی آنیل بازگشتی روی نمونه‌های مارتنزیتی اجرا شود. در این فرایند با کنترل دما و زمان آنیل می‌توان به اندازه دانه‌های مختلف دست یافت. عملیات آنیل در یک کوره آزمایشگاهی و در اتمسفر هوا انجام شد. برای جلوگیری از رشد دانه‌ها پس از آنیل نمونه‌ها سریعاً در آب کوئنچ شد. دمای آنیل در این پژوهش ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. سه زمان آنیل ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه مورد توجه قرار گرفت. برای سادگی در ادامه این سه نمونه با شماره‌های ۱، ۳ و ۵ معرفی

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

برای تصویربرداری، نمونه‌ها با استفاده از رزین اپوکسی مانت، با سنباده‌های شماره ۸۰، ۲۴۰، ۶۰۰، ۱۲۰۰ از جنس SiC سنباده‌زنی و در نهایت توسط ذرات آلومینا با اندازه ۰/۳ میکرومتر پولیش شدند.

برای آشکارسازی مرز دانه‌های آستنیت و تعیین اندازه دانه، نمونه‌ها 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 ۱:۱ محلول ۰/۲ گرم متابی سولفیت سدیم در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۹۷ درصد در ۱۰۰ میلی‌لیتر 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 به دست 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، Philips X'pert با هدف مسی (تابش  $\text{Cu-K}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) بود و تابش در زوایای  $2\theta$  برابر با ۴۰ تا ۱۰۰ درجه انجام شد.

دستگاه فریتوسکوپ<sup>۳</sup>، مدل MP30E-S ساخت شرکت Fisher آلمان است. اندازه‌گیری میزان فاز مارتنزیت  $\alpha'$  با این دستگاه بر پایه فرومغناطیس بودن فاز  $\alpha'$  صورت می‌گیرد. برای کمینه کردن خطای اندازه‌گیری، میزان مارتنزیت در نقاط مختلف نمونه اندازه‌گیری شد که برای هر نمونه حداقل ۱۰ بار تکرار شد. اعداد اندازه‌گیری شده با استفاده از دستگاه

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

فريتوسکوپ 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 ۱۰×۱۰×۲ 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 الکتروود مرجع Ag/AgCl حاوی محلول KCl اشباع، الکتروود کمکی از جنس پلاتین و الکتروود کار (نمونه‌ها) درون الکتروولیت 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 سیکی 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 (۲۵±۳) 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

الکتروود مرجع Ag/AgCl حاوی محلول KCl اشباع با پتانسیل ۰/۱۹۷+ ولت نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن است.

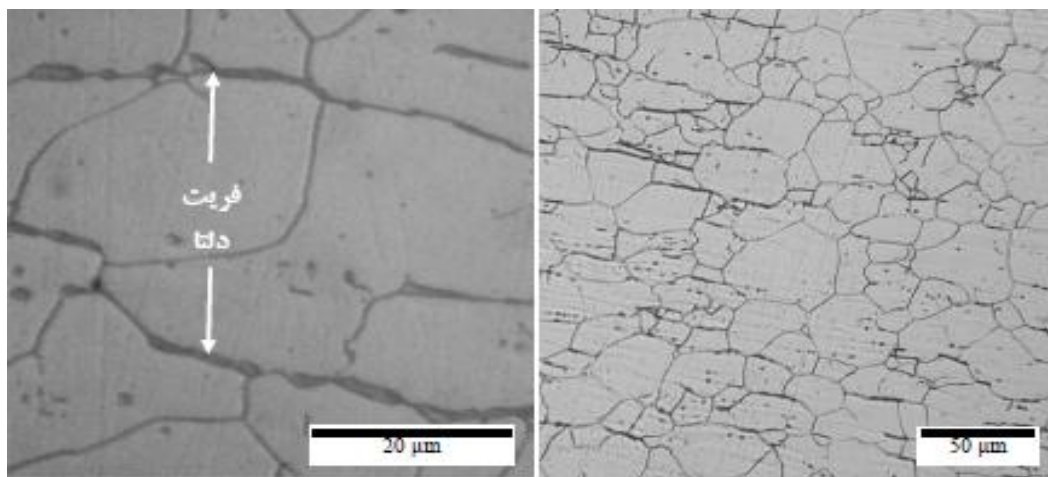
برای اطمینان یافتن از به تعادل رسیدن الکتروود کار در الکتروولیت، پیش از انجام هر آزمون، پتانسیل مدار باز نمونه به مدت حداقل ۱۵۰۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. ثابت شدن پتانسیل مدار باز نمونه در زمان، به معنای آسایش نمونه است. معیار آسایش، شیب ۲ میلی‌ولت بر دقیقه در نظر گرفته شد، بدان معنا که زمانی که شیب منحنی 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 اسید کلریدریک 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.

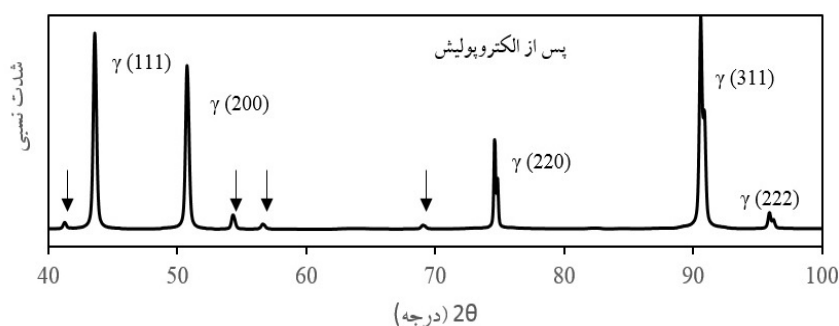
آزمون پلاریزاسیون سیکی در مرحله رفت از پتانسیل ۲۵۰- میلی‌ولت نسبت به پتانسیل مدار باز شروع شد و تا پتانسیل ۰/۵+ ولت ادامه یافت. نرخ روبش پتانسیل در آزمون‌های تافل و پلاریزاسیون سیکی ۱ میلی‌ولت بر ثانیه بود. نرخ انحلال فلز در منطقه رویین برابر با چگالی جریان رویین است.

### 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 ۳۲±۴ میکرومتر) است. فازی که به صورت خطوط



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



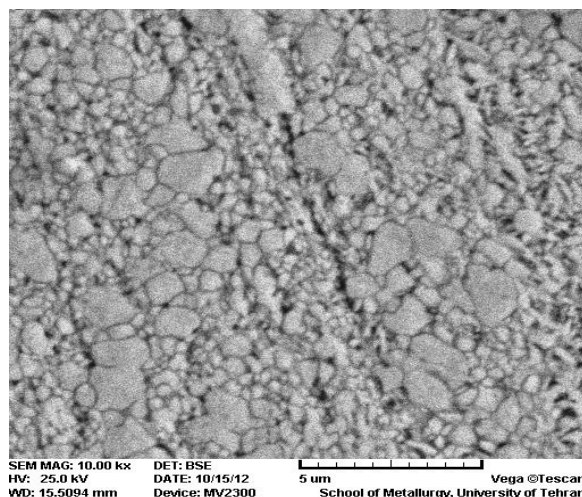
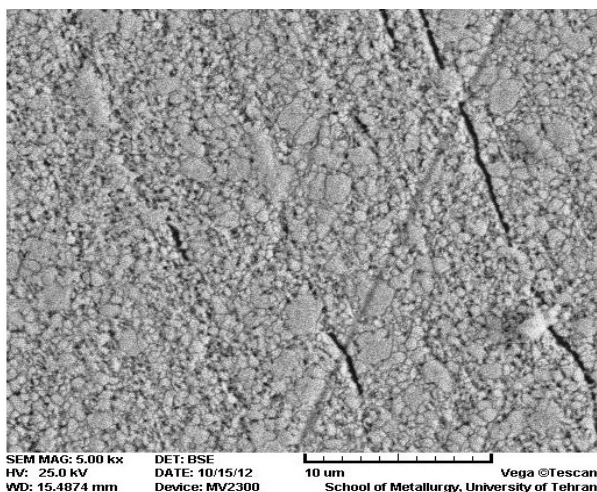
شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال

سختی نمونه‌ها پیش از آنیل تقریباً  $370 \pm 5$  ویکرز بود. این سختی در مقایسه با سختی نمونه‌ها، پیش از نورد سرد بیش‌تر است. رابطه‌ها - پیچ این موضوع را به‌خوبی تشریح می‌کند. بر اساس رابطه‌ها - پیچ 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.

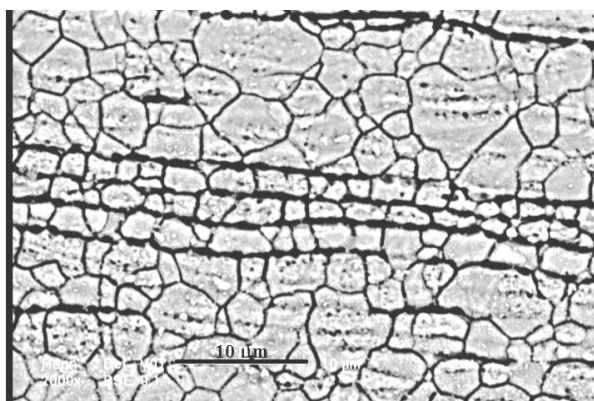
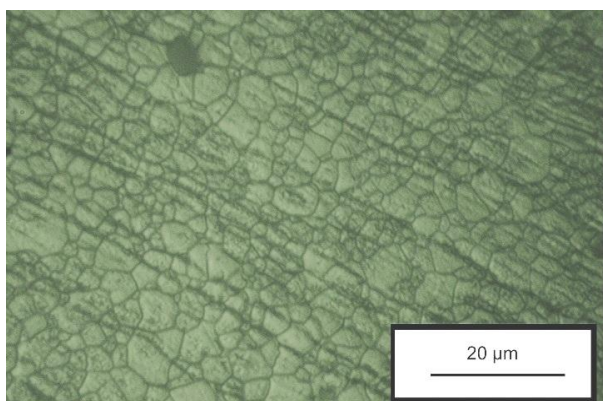
پتانسیل مدار باز نمونه‌های ۱، ۳ و ۵ در شکل ۶ آورده شده است که نشان‌دهنده تغییرات پتانسیل مدار باز با زمان است. مشاهده می‌شود که پتانسیل مدار باز، پس از گذشت رابطه‌ای معکوس دارد [۱۷]. بنابراین با کاهش اندازه دانه، سختی افزایش می‌یابد. احتمال می‌رود که تشکیل مرزهای فرعی و افزایش

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.

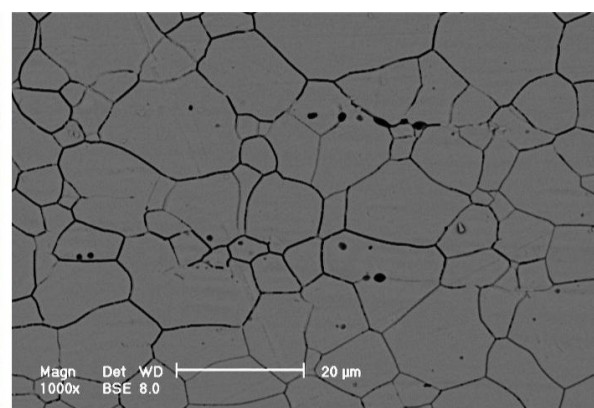
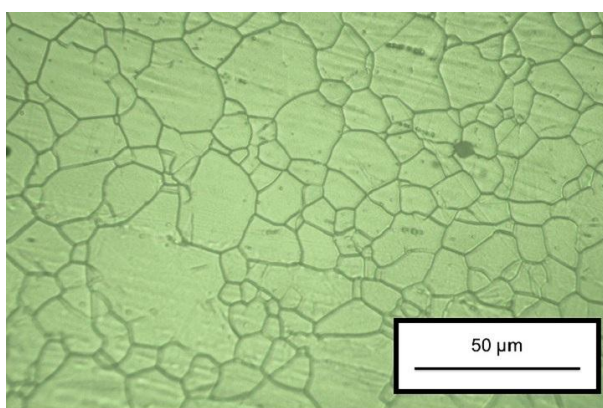
تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های مختلف تولید شده پس از ۸۰ درصد کار سرد و آنیل شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد طی زمان‌های مختلف ۱، ۵ و ۱۸۰ دقیقه به‌ترتیب در شکل‌های ۳ تا ۵ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ریزساختار شامل دانه‌های هم‌محور آستنیت همراه با مقدار کمی فریت دلتاست. فرایند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



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



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



شکل ۵- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه شماره ۵ (۸۰ درصد کارسرد، آنیل در ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت 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 نیز موجب افزایش سختی شده باشد [۱۸]. خلاصه کل فرایند انجام شده و میانگین اندازه دانه هر نمونه در جدول ۲ آورده شده است.

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

کد نمونه	کار سرد (درصد)	دمای آنیل (°C)	زمان آنیل (دقیقه)	اندازه دانه (میکرومتر)
۱			۱	۰/۵±۰/۰۴
۳	۸۰	۹۰۰	۵	۳/۱±۰/۰۴
۵			۱۸۰	۱۱/۵±۱/۱

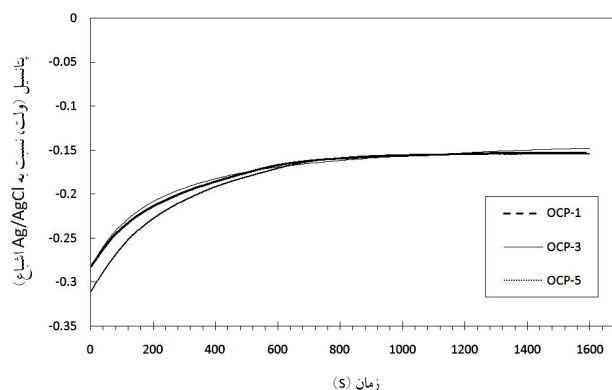
شدن نمونه است. هم‌چنین با افزایش اندازه دانه مقاومت به حفره‌دار شدن کاهش یافته است. پتانسیل محافظت<sup>۴</sup> نمونه‌ها تقریباً یکسان و در حدود  $۰/۰۲±۰/۰۴$  ولت بود.

همان‌طور که مشخص است همه نمونه‌ها پس از عبور از پتانسیل خوردگی وارد ناحیه رویین می‌شوند. با افزایش پتانسیل به دلیل افزایش ضخامت لایه اکسیدی چگالی جریان خوردگی تقریباً 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 به دست می‌آید. وقتی خوردگی موضعی مانند حفره‌دار شدن روی می‌دهد، ناحیه‌ای که به صورت فعال خورده می‌شود بسیار کوچک است. بنابراین چگالی جریان به دست آمده نشانگر نرخ خوردگی موضعی نیست [۲۰].

در صورتی 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>۵</sup>،  $E_t$ ، گفته می‌شود.

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

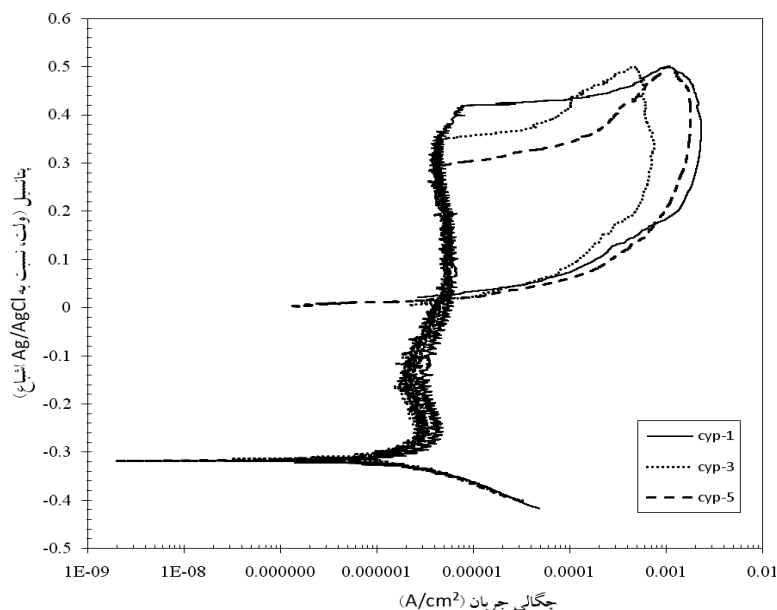


شکل ۶- پتانسیل مدار باز نمونه‌های ۱، ۳ و ۵

حدود  $۱۲۰۰$  ثانیه به حالتی شبه پایدار در مقدار حدود  $۰/۱۶±۰/۰۲$  ولت می‌رسد. صعودی بودن منحنی‌ها به معنای 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 پتانسیل مدار باز در حالت شبه پایدار 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 به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون سیکلی، حلقه پسماند (هیستریزیس) تمامی نمونه‌ها مثبت بود. مثبت بودن حلقه پسماند به معنای حفره‌دار



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

پلاریزاسیون سیکلی، برخی پژوهشگران پتانسیل محافظت را فاقد اعتبار دانسته‌اند، اما با وجود 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 می‌شود.

فلز روپین شده از لحاظ ترمودینامیکی بسیار ناپایدار است. فلز، محلول و پتانسیل تعیین کننده وضعیت لایه روپین‌اند. اگر لایه روپین 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

#### جدول ۳- پتانسیل حفره‌دار شدن نمونه‌ها

در اسید کلریدریک ۰/۱ مولار

نمونه	پتانسیل حفره‌دار شدن (ولت)
۱	$0.42 \pm 0.03$
۳	$0.37 \pm 0.05$
۵	$0.29 \pm 0.02$

دقیق نشان داده است که جریان روپین فولادهای زنگ‌نزن (مابین پتانسیل روپین شدن و پتانسیل حفره‌دار شدن) 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 روپین شدن دوباره از بین می‌روند [۲۱].

باور بر آن است که برای جوانه‌زنی و رشد پایدار حفره، پتانسیل باید بیش‌تر از پتانسیل حفره‌دار شدن 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



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<sup>۸</sup>) 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 حفره‌دار شدن 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<sup>۹</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 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.

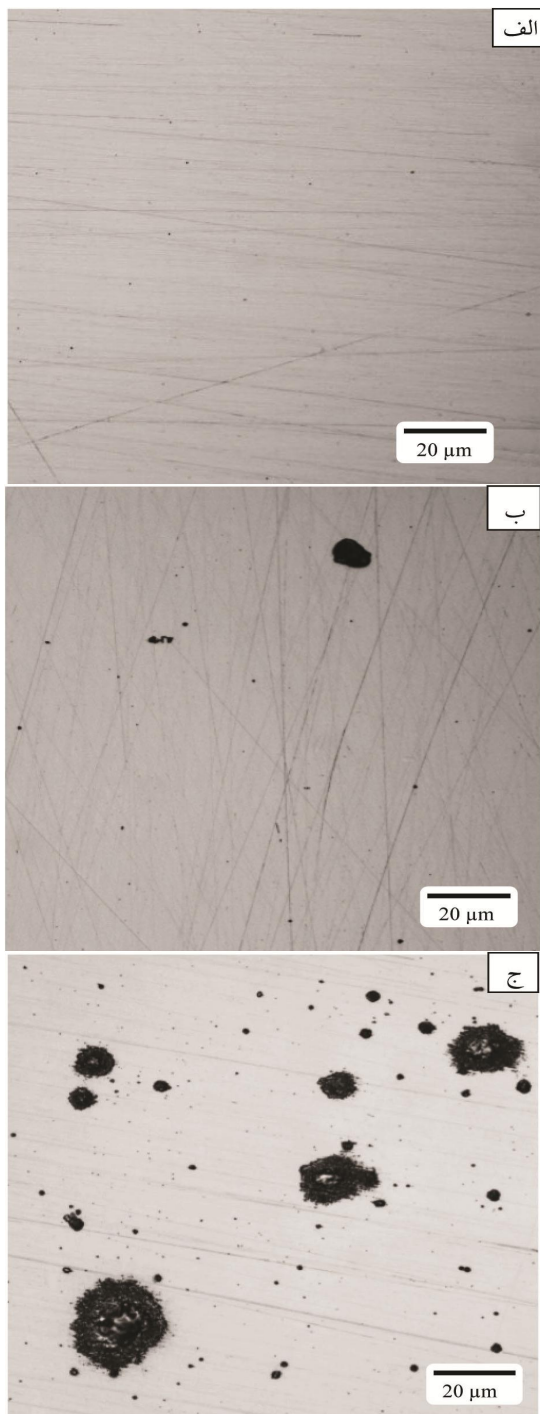
دلیل دیگری که برای افزایش مقاومت حفره‌دار شدن با ریزدانه شدن گفته شده است، افزایش نفوذ کروم به سطح است. مقاومت خوردگی بالای فولاد زنگ‌نزن ناشی از تشکیل لایه رویینی غنی از کروم است. با ریزدانه شدن، چگالی مرزدانه‌ها افزایش می‌یابد که موجب نفوذ بیش‌تر کروم به سطح می‌شود. بنابراین لایه رویین از کروم غنی‌تر 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 فشرده‌گی<sup>۱۰</sup> 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  $\mu$  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 می‌کنند. 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 حفره‌دار شدن، نمونه‌ها



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

که با کاهش اندازه دانه، پتانسیل حفره‌دار شدن به مقادیر نجیب‌تری افزایش می‌یابد.

به مدت 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 [۱۵] نیز به نتیجه مشابهی دست یافته‌اند.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، با استفاده از روش دگرگونی مارتنزیتی، فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ ال با اندازه دانه‌های مختلف تولید شد. به این ترتیب که با انجام ۸۰ درصد نورد سرد بر روی ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال، ریزساختار از آستنیت نیمه‌پایدار 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 مولار با استفاده از آزمون‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که نمونه‌های با اندازه دانه متفاوت در تمامی روش‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده، نرخ خوردگی تقریباً یکسانی (چگالی جریان خوردگی در حدود ۰/۶ میکروآمپر) دارند. به این معنا که پایداری لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال موجب شده است که افزایش اندازه دانه باعث افزایش نرخ خوردگی در اسید کلریدریک ۰/۱ مولار نشود. هم‌چنین، 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 غوطه‌وری نشان داد

- |                                      |                           |                                 |
|--------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| 1. interstitial free steel           | 5. transpassive potential | 9. electron work function (EWF) |
| 2. Heyn's linear intercept procedure | 6. repassivation          | 10. compactness                 |
| 3. feritscope                        | 7. crevice corrosion      |                                 |
| 4. protection potential              | 8. occlude cell           |                                 |

## مراجع

- Davis, J.R., *Stainless Steels*, ASM International, 1994.
- 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.
- Karjalainen, L., Taulavuori, T., Sellman, M. and Kyrolainen, A., "Some Strengthening Methods for Austenitic Stainless Steels", *Steel Research International*, Vol. 79, pp. 404, 2008.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Balyanov, A., Kutnyakova, J., Amirhanova, 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Nishimura, T., "Rust Formation and Corrosion Performance of Si-and Al-Bearing Ultrafine Grained Weathering Steel", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1306-1312, 2008.
- 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.
- 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.
- 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.
- Heikal, 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  $\beta$ -carotene", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 491, pp. 636-642, 2010.
- Waseda, Y. and Suzuki, S., *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*, Springer, 2006.
- Lippold, J.C. and Kotecki, D.J., *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, Wiley-VCH, 2005.
- Shreir, L.L., *Corrosion, Vol. I. Metal/Environment Reactions*, Butterworth & Co. Ltd., 2000.
- 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*

- 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.