

# مقایسه اثر محلول سازی بر خوردگی بین دانه‌ای فولاد ضدزنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی

خشایار مرشدبهبهانی<sup>۱</sup>، محمود پاکشیر<sup>۲\*</sup>، سینا متین<sup>۳</sup>

۱- کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، شیراز، ایران

۲- دانشیار، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، شیراز، ایران

۳- کارشناسی ارشد، دانشگاه شیراز، دانشکده مهندسی، بخش مهندسی مواد و متالورژی، شیراز، ایران

\*pakshir@shirazu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۸/۲۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۰۷)

## چکیده

در این پژوهش با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) به بررسی اثر محلول سازی بر درجه حساس شدن فولادهای ضدزنگ ۳۰۴ AISI و ۳۲۱ AISI در محلول استاندارد آزمون راکتیواسیون پتانسیودینامیک الکتروشیمیایی (EPR)  $(0.1M KSCN + 0.5M H_2SO_4)$  پرداخته شد. به منظور تعیین درجه حساس شدن فولادهای ضدزنگ مورد بررسی در پتانسیل ۱/۰۵ ولت از ناحیه ترانس‌پسیو از EIS استفاده شد. نتایج این بررسی حاکی از بهبود مقاومت به خوردگی بین دانه‌ای در اثر محلول سازی بودند. هرچه میزان مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) در پتانسیل ۱/۰۵ ولت کمتر باشد، درجه حساس شدن بیشتر است. تصاویر SEM در ۱/۰۵ ولت، حاکی از تایید نتایج EIS بوده است. همچنین اثر بهبودبخشی برای نمونه‌های بدون محلول سازی مشاهده گردید. اگرچه در تمام شرایط آزمون،  $R_{ct}$  نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌های محلول سازی شده کمتر بود، ولی در دمای بالاتر از  $60 \pm 0.1^\circ C$ ،  $R_{ct}$  به دلیل اثر بهبودبخشی افزایش یافت. این اثر را می‌توان به تشکیل کاربید کروم در داخل دانه مرتبط دانست.

## واژه‌های کلیدی:

فولاد ضدزنگ، محلول سازی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، اثر بهبودبخشی، خوردگی بین دانه‌ای.

## ۱- مقدمه

زمانی که فولادهای ضدزنگ آستنیتی در بازه دمایی ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار می‌گیرند، مناطق تخلیه شده از کروم در اثر تشکیل کاربید کروم در نواحی مجاور مرزدانه در آنها تشکیل می‌شود و حساس شدن به وجود می‌آید. بنابراین خوردگی بین دانه‌ای در نتیجه حساس شدن این نوع از فولادها در مرزدانه‌ها می‌باشد. هرچه کاربید کروم بیشتری به دلیل زمان یا دمای طولانی سرویس تشکیل شود، خوردگی بین دانه‌ای شدیدتر بوده و مرزدانه‌های تخلیه شده و پیوسته تری تشکیل خواهد شد. از این

علی‌رغم این که خوردگی بین دانه‌ای یکی از رایج‌ترین مشکلاتی است که فولادهای ضدزنگ در شرایط سرویس در دمای بالا به آن دچار می‌شوند، ولی همچنان به صورت گسترده‌ای در فرایندهای مختلف صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این نوع از خوردگی موضعی بر خواص فولاد تاثیر نامطلوبی گذاشته و به همین دلیل همچنان موضوع پژوهش بسیاری از محققان در زمینه مهندسی خوردگی می‌باشد [۱-۵].

خوردگی بین‌دانه‌ای و مکانیزم‌های EIS در ناحیه انحلال کروم نیز بدون توضیح باقی مانده است.

در این پژوهش از قابلیت‌های EIS استفاده شده است تا پتانسیل مشخصی مربوط به درجه حساس شدن فولادهای ضدزنگ AISI۳۰۴ و AISI۳۲۱ در محلول استاندارد آزمون EPR (M KSCN ۰/۰۱ + ۰/۵ M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) تعیین شود. تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی به منظور تعیین و مقایسه درجه حساس شدن نمونه‌های محلول‌سازی شده و بدون محلول‌سازی مورد استفاده قرار گرفت و تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) نیز برای تایید نتایج EIS و جزئیات بیشتر به کار گرفته شدند.

## ۲- مواد و روش‌ها

نمونه‌هایی میله‌ای از فولاد ضدزنگ AISI۳۰۴ و AISI ۳۲۱ با عملیات محلول‌سازی (آنیل) و بدون آن به قطر ۱۰ mm که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ نشان داده شده است، جهت تحقیق آماده شدند. عملیات محلول‌سازی در دمای ۱۰۵۰ °C و به مدت ۲ ساعت صورت گرفت.

در صورتی که فولاد ۳۲۱ در دمایی بیش از ۱۲۳۰ درجه سانتیگراد عملیات حرارتی شود، تمامی کاربیدهای تیتانیوم آن حل شده و رفتار آن هیچگونه تفاوتی با فولاد ۳۰۴ نخواهد داشت، در نتیجه مقایسه این دو فولاد بی‌معنی خواهد بود [۱۷]. با انجام عملیات حرارتی محلول‌سازی (آنیل) در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد، کاربیدهای تیتانیوم فولاد ۳۲۱ حل نمی‌گردد. همچنین سعی شده تا با انجام عملیات حرارتی در این دما، فولاد ۳۰۴ و ۳۲۱ به ترتیب مستعد بیشترین و کمترین مقدار خوردگی بین‌دانه‌ای شوند تا بتوان نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی را تفکیک نمود.

رو ارزیابی خوردگی بین‌دانه‌ای از اهمیت خاصی برخوردار است [۶-۷].

روش‌های بسیاری برای ارزیابی درجه حساس شدن فولادهای ضدزنگ پیشنهاد شده که از آن جمله می‌توان به روش‌های راکتیوایون پتانسیوکتیک الکتروشیمیایی تک‌حلقه (Single Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) [۸-۹] و دو حلقه (Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) [۱۰-۱۱]، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی دینامیک (Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy) [۱۲] و طیف‌سنجی امپدانس موضعی (Local Impedance Spectroscopy) [۱۳] اشاره کرد.

روش‌های ذکر شده زمان‌بر بوده و به پارامترهای مختلفی مانند ترکیب شیمیایی ماده، نرخ رویش پتانسیل، دما و غلظت محلول بستگی دارند [۸]. همچنین این روش‌های نسبتاً گران بوده و تا کنون استفاده چندانانی از آن‌ها نشده است. طیف‌سنجی امپدانس موضعی با استفاده از AFM (Atomic Force Microscopy) انجام شده که در مقایسه با تکنیک امپدانس توسط دستگاه پتانسیواستات روشی بسیار گران و پرهزینه است و تحلیل داده‌های آن و بررسی نتایج نیاز به زمان بیشتری خواهد داشت [۱۳].

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روشی غیرمخرب و سریع است که به‌طور معمول برای بررسی مکانیزم‌های سطحی و رفتار خوردگی پوشش‌ها، فیلم‌های آندایز شده و ممانعت‌کننده‌ها استفاده می‌شود [۱۴-۱۵].

استفاده از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی در زمینه تعیین درجه حساس شدن فولادهای ضدزنگ آستینیتی، تقریباً به پژوهش هوانگ (Huang) و همکارانش محدود می‌شود [۱۶]. اگرچه آن‌ها اطلاعات مفیدی را در رابطه با تعیین درجه حساس شدن فولاد AISI۳۰۴ به کمک امپدانس الکتروشیمیایی فراهم کرده‌اند، اما توضیحی برای اثر عملیات حرارتی محلول‌سازی بر نتایج آزمایش ارائه ننموده‌اند. همچنین بسیاری از قسمت‌های مرتبط با

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولادهای ضدزنگ AISI۳۰۴ و AISI۳۲۱ (درصد وزنی).

Cr	Ni	Mn	Si	C	Ti	S	Mo	Cu	wt%
۱۸	۸/۲۳	۱/۸۴	۰/۴۵۶	۰/۰۷۸	<۰/۰۰۲	۰/۰۳۸	۰/۱۹۶	/۴۱۷	۳۰۴ AISI
۱۷/۹	۹/۱۷	۱/۷۳	۰/۳۷۳	۰/۰۵۲	۰/۴۲۱	۰/۰۲۳	۰/۲۳۳	/۶۶۴	۳۲۱ AISI

آزمون در نتایج آزمون تاثیرگذار خواهد بود. نمونه‌ها طبق دستورالعمل موجود در استاندارد ASTM G108-94 برای آزمون‌های الکتروشیمیایی آماده‌سازی شدند [۹]: نمونه‌ها در رزین اپوکسی مانت و یک سیم مسی روکش‌دار به آن‌ها متصل شد، سپس سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذهای سمباده ۱۸۰، ۴۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۳۰۰۰ سمباده‌زنی شدند، در ادامه نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در معرض هوای گرم قرار گرفتند، سپس با استفاده از سوسپانسیون آلومینا پولیش شده و مجدداً با آب مقطر و سپس اتانول شسته شده و نهایتاً خشک گردیدند. قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون آندی و امپدانس الکتروشیمیایی، نمونه‌ها در پتانسیل مدار باز (OCP) قرار داده شدند تا بین الکتروکداری و الکترولیت، پایداری دینامیک برقرار گردد.

به‌طور معمول در بررسی‌های خوردگی، EIS در پتانسیل مدار باز نمونه انجام می‌شود. اما در این تحقیق، پتانسیل‌های مربوط به ناحیه ترانس‌پسیو به‌منظور بررسی حساس شدن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. دامنه پتانسیل AC و محدوده فرکانس مورد استفاده برای آزمون EIS به ترتیب برابر ۱۰ mV و ۱۰۰۰۰۰-۰/۰۱ Hz بوده است. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها در محلول غوطه‌ور شدند تا پایداری دینامیکی برقرار شود و سپس در پتانسیل ثابتی از ناحیه ترانس‌پسیو پلاریزه شدند. امپدانس اندازه‌گیری شده در سطح مشترک الکتروکد-الکترولیت به صورت خودکار توسط یک کامپیوتر ثبت شد. پس از انجام آزمون EIS، کلیه نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و به مدت ۲۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک با محلول استون قرار داده شدند. سپس با هوای سرد خشک شده و با استفاده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند.

فولادهای مورد استفاده در این پژوهش ۳۰۴ و ۳۲۱ بوده و با فولادهای آستنیتی حاوی نیتروژن مانند ۳۱۶LN متفاوت هستند [۱۸]. نیتروژن در فولادهای حاوی نیتروژن در حساس شدن مؤثر بوده و در فولادهای مانند ۳۰۴ و ۳۲۱ تاثیر ندارد. به همین دلیل در مقالات مربوط به فولادهای ۳۰۴ و ۳۲۱ میزان نیتروژن فولاد در ترکیب ذکر نشده و تأثیر آن بر خوردگی ناچیز شمرده می‌شود [۶-۱۱-۱۶]. فولاد ۳۲۱ در مقایسه با فولاد ۳۰۴ حاوی تیتانیوم بوده که سبب افزایش مقاومت به خوردگی بین‌دانه‌ای می‌شود [۱۷]. در این پژوهش هدف بررسی و مقایسه حداقل و حداکثر درجه حساس شدن با استفاده از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی بوده و دلیلی برای میزان یکسان کربن در دو نوع فولاد مورد بررسی وجود ندارد.

به منظور تغییر در درجه حساس شدن یا اثر بهبود بخشی (حساسیت‌زدایی)، چهار نمونه نمونه عملیات محلول‌سازی شده و چهار نمونه بدون آنیل به مدت ۲۴ ساعت و در دماهای مختلفی از ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و یک نمونه از هر یک از آن‌ها نیز به عنوان مرجع برای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در نظر گرفته شد. در بسیاری از مقالات زمان‌های طولانی و حتی تا حدود ۴۸۰ ساعت برای بررسی خوردگی بین‌دانه‌ای استفاده می‌گردد [۶-۱۱-۱۶]. پس از عملیات حرارتی حساس شدن، نمونه‌ها به طول ۱۰ mm جهت آزمون الکتروشیمیایی آماده‌سازی شدند. به منظور جلوگیری از افزایش دمای نمونه‌ها در دمای محیط، در حین عملیات برش، بر روی آن‌ها آب ریخته شد. این عملیات برش، باعث افزایش میزان کارسرد نمونه‌ها گردید و از آنجایی که عملیات محلول‌سازی انجام نشده است، اثر این کار سرد و عدم محلول‌سازی در نتایج

ضدزنگ، منطقه ترانسپسیو مربوط به تجزیه آب و تصاعد اکسیژن تشکیل می‌شود [۲۲]. به همین منظور منطقه ترانسپسیو یا همان انحلال کروم برای فولادهای بدون محلول‌سازی و محلول‌سازی شده به ترتیب ۰/۹-۱/۲ ولت و ۰/۹-۱/۱۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع  $Ag/AgCl_{sat}$  تعیین گردید (شکل ۱). تا آزمون امپدانس در این محدوده پتانسیل صورت پذیرد و DOS فولادها محاسبه گردد.

### ۳-۲- آزمون امپدانس (EIS)

آزمون امپدانس نمونه‌ها در محلول استاندارد آزمون EPR و محدوده پتانسیل ناحیه ترانسپسیو با افزایش ۵۰ میلی‌ولت پتانسیل در هر مرحله انجام شد تا DOS فولادهای مورد بررسی تعیین شود. نمودارهای نایکوئیست حاصل از آزمون امپدانس AISI۳۰۴ بدون محلول‌سازی در پتانسیل‌های ۰/۹، ۰/۹۵، ۱، ۱/۰۵، ۱/۱، ۱/۱۵ و ۱/۲ ولت در شکل ۲ نشان داده شده است. مدار معادل نمودارهای نایکوئیست نیز در شکل ۳ ارائه گردیده است. در شکل ۳ (الف/ب)،  $R_s$  مقاومت محلول،  $R_2$  مقاومت پلاریزاسیون،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار،  $L$  المان القاگر و  $C_{dl}$  ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی است. در شکل ۳ (ج)، CPE المان فاز ثابت بوده و  $R_1$ ،  $R_2$  و  $C_1$  مقادیری منفی هستند که از لحاظ فیزیکی به اجزای الکتریکی لایه روین مرتبط نمی‌باشند و در پژوهش‌های مشابه [۲۳] دیده شده است.

با توجه به نتایج حاصل از آزمون امپدانس (شکل ۲)، منطقه ترانسپسیو را با توجه به پتانسیل می‌توان به سه ناحیه مجزا تقسیم کرد: (الف) اولین ناحیه مربوط به انحلال آندی لایه روین است (شکل ۲ (الف/ب)). نمودار نایکوئیست این نمودارها شامل یک حلقه خازنی (شکل ۳ (الف)) است. به دلیل آنکه مقاومت انتقال بار (قطر نیم‌دایره در نمودار نایکوئیست) در این ناحیه بسیار بزرگ و حدود چندین کیلو اهم-سانتی متر مربع است، این ناحیه را نمی‌توان با خوردگی بین‌دانه‌ای مرتبط دانست [۱۶].

تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ( $\mu Autolab3$ ) انجام شدند. میله پلاتینی و الکتروود  $Ag/AgCl_{sat}$  به ترتیب به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. کلیه پتانسیل‌های گزارش شده در این تحقیق، نسبت به این الکتروود مرجع می‌باشد. الکتروولیت مورد استفاده در این آزمون،  $M + 0.5 M H_2SO_4$  و  $0.1 M KSCN$  در دمای  $25^\circ C$  بوده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- منحنی پلاریزاسیون آندی

منحنی پلاریزاسیون آندی کلیه نمونه‌های آزمون در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. به کمک این نمودارها منطقه ترانسپسیو (ناحیه انحلال کروم) برای فولادهای ضدزنگ تعیین می‌شود. تمامی نمونه‌ها رفتار فعال-روین را در محلول آزمون از خود نشان داده‌اند. همچنین مشاهده می‌شود که دانسیته جریان روین نمونه‌ها به دلیل تفاوت در درجه حساس شدن (Degree of Sensitization) با یکدیگر متفاوت است. هرچه DOS بیشتر باشد، لایه روین معیوب‌تر خواهد بود [۱۹].

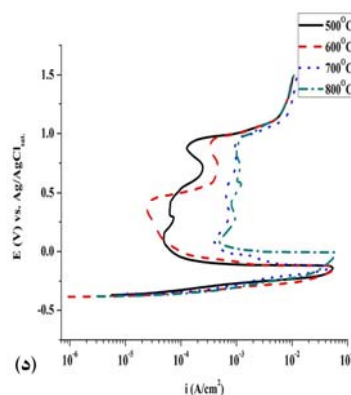
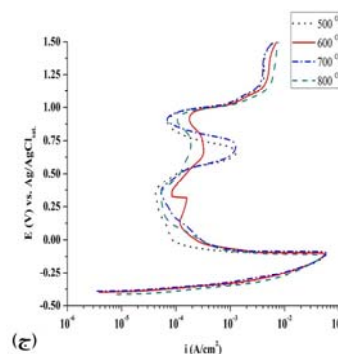
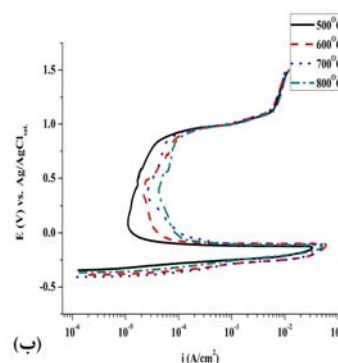
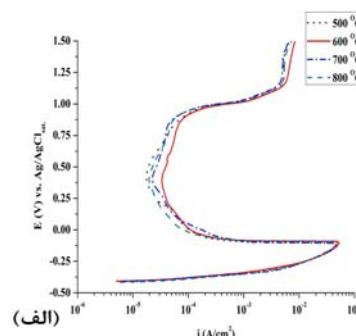
فولاد ضدزنگ ۳۲۱ حاوی تیتانیوم بوده و رفتار ۳۰۴ و ۳۲۱ در منطقه پسیو تا حدودی با یکدیگر متفاوت است [۲۰-۲۱]. بنابراین تغییرات رفتار پسیو شدن این دو فولاد کاملاً مشابه یکدیگر نبوده و تفاوت آن‌ها در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

بنابراین نمونه‌های بدون محلول‌سازی و محلول‌سازی شده، حداکثر DOS را به ترتیب در دمای ۶۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد از خود نشان می‌دهند. با وجود آنکه دانسیته جریان روین تا حدودی میزان حساس شدن را نشان می‌دهد، اما قادر به تفکیک دقیق و کمی فولادهای مورد بررسی از لحاظ DOS نمی‌باشد. بنابراین از EIS برای تمایز DOS نمونه‌ها استفاده می‌شود. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، بعد از ایجاد منطقه پسیو در فولادهای ضدزنگ مورد بررسی، منطقه ترانسپسیو و پس از آن منطقه پسیو ثانویه ایجاد شده است. منطقه پسیو ثانویه تا پتانسیل ۱/۵ ولت ادامه دارد. پس از منطقه پسیو ثانویه در فولادهای

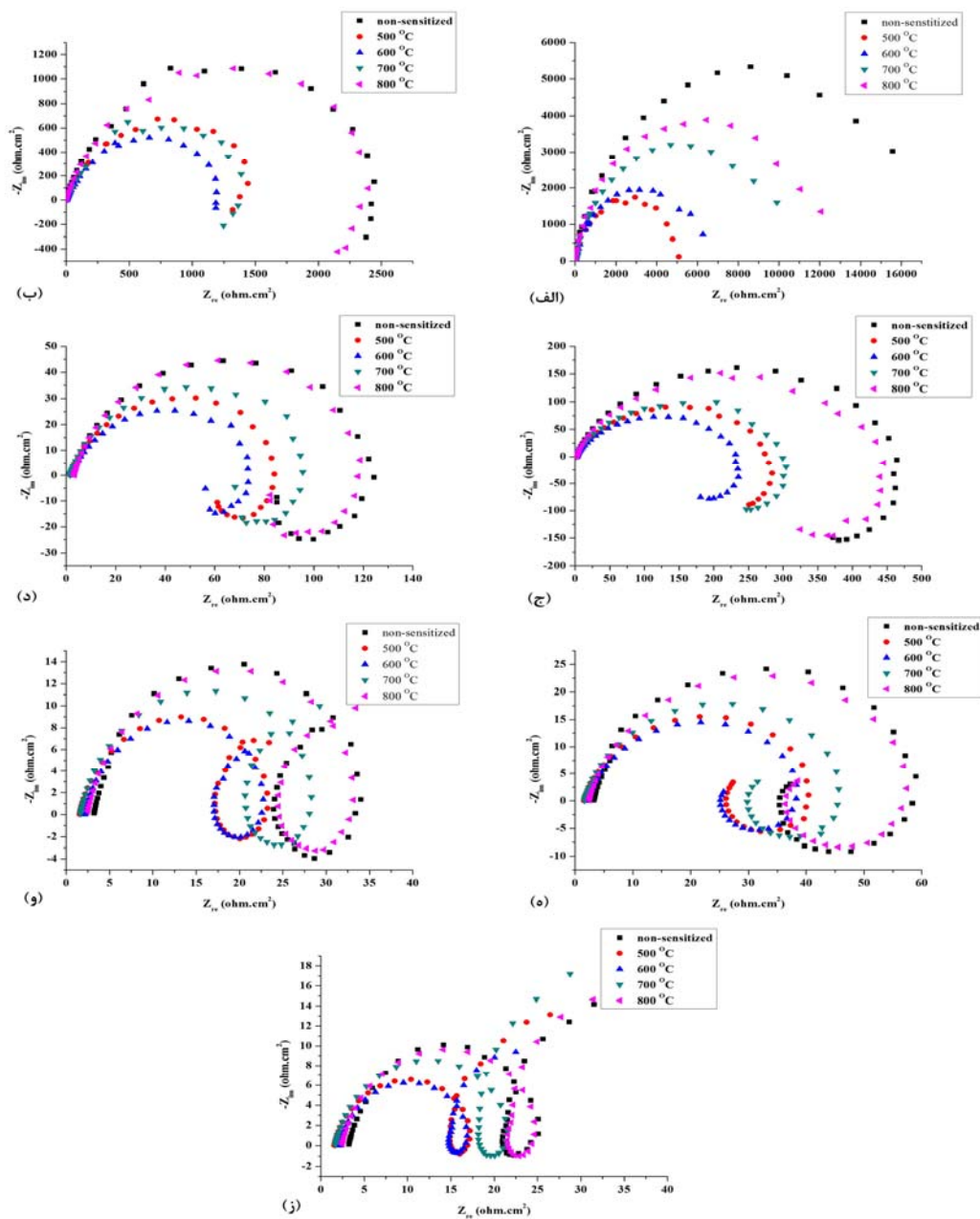
(ب) ناحیه دوم تشکیل و تکمیل یک حلقه القایی را در فرکانس‌های پایین نشان می‌دهد (شکل ۲ (ج/د)). این حلقه القایی (شکل ۳(ب)) شروع انحلال مرزدانه و نواحی اطراف آن در پتانسیلی مشخص (۱/۰۵ ولت) نشان می‌دهد که با واجذب لایه رویین در نواحی تخلیه‌شده از کروم ارتباط دارد [۱۶]. انجام EIS در این پتانسیل مشخص اطلاعات سودمندی در رابطه با تعیین DOS در اختیار قرار می‌دهد. هرچه  $R_{ct}$  در این پتانسیل کمتر باشد، DOS بیشتر است. تصاویر SEM برای تایید این نتایج مورد استفاده قرار می‌گیرند.

(ج) ناحیه سوم (شکل ۲(ه/و/ز)) شامل یک المان واربرگ بوده و مدار معادل آن در شکل ۳(ج) نشان داده شده است. این المان واربرگ ( $Z_w$ ) با شروع و جوانه‌زنی حفرات در سطح نمونه مرتبط است [۲۳]. هوانگ و همکارانش به توضیح این ناحیه نپرداخته‌اند.

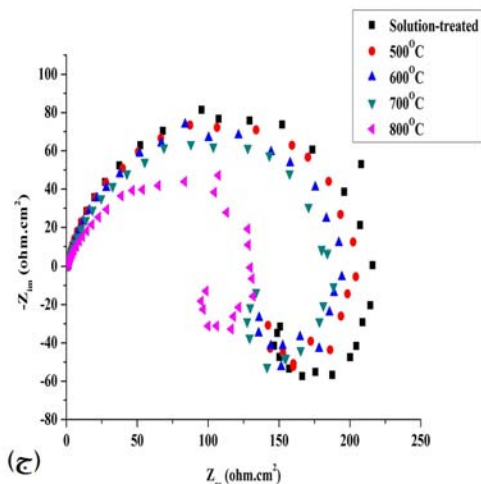
همانطور که مشاهده شد با افزایش پتانسیل آزمون امپدانس در منطقه ترانس‌پسیو،  $R_{ct}$  کاهش یافت که این نتیجه با نمودار پلاریزاسیون آندی نمونه‌ها مطابقت دارد. آزمون EIS برای فولادهای ۳۰۴ و AISI۳۲۱ نیز در همان محلول استاندارد صورت گرفت و نتایج مشابهی حاصل شد. بدین صورت که سه ناحیه فوق برای آن‌ها ایجاد شد. با این تفاوت که محدوده پتانسیل ترانس‌پسیو و پتانسیل تعیین DOS برای فولادهای محلول‌سازی شده متفاوت بود. نمودار نایکوئیست این فولاد در شکل ۴ نشان داده شده است. پتانسیل تعیین DOS کلیه نمونه‌های محلول‌سازی شده برابر ۱ ولت بوده و  $R_{ct}$  بیشتری در مقایسه با نمونه‌های بدون محلول‌سازی در این پتانسیل از خود نشان می‌دهند (جدول ۲) که بیانگر مقاومت به خوردگی بین‌دانه‌ای بیشتر است.



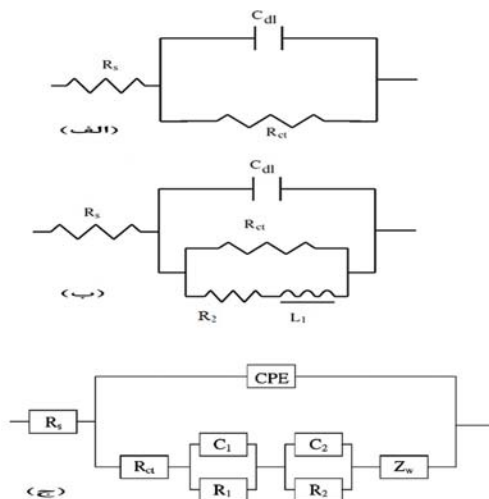
شکل (۱): منحنی پلاریزاسیون آندی: (الف) AISI۳۰۴ بدون محلول‌سازی، (ب) AISI۳۰۴ محلول‌سازی شده، (ج) AISI۳۲۱ بدون محلول‌سازی، (د) AISI۳۲۱ محلول‌سازی شده.



شکل (۲): نمودار نایکوئیست فولاد ضدزنگ AISI 304 بدون محلول سازی در پتانسیل آندی مختلف (برحسب ولت): (الف) ۰/۹، (ب) ۰/۹۵، (ج) ۱/۰، (د) ۱/۰۵، (ه) ۱/۱، (و) ۱/۱۵، (ز) ۱/۲۰.



شکل (۴): نمودار نایکوئیست: فولاد ضدزنگ ۳۰۴ محلول‌سازی شده در اولت، (ب) فولاد ضدزنگ ۳۲۱ بدون محلول‌سازی در ۱/۰۵ ولت، (ج) فولاد ضدزنگ ۳۲۱ محلول‌سازی شده در ۱ ولت.

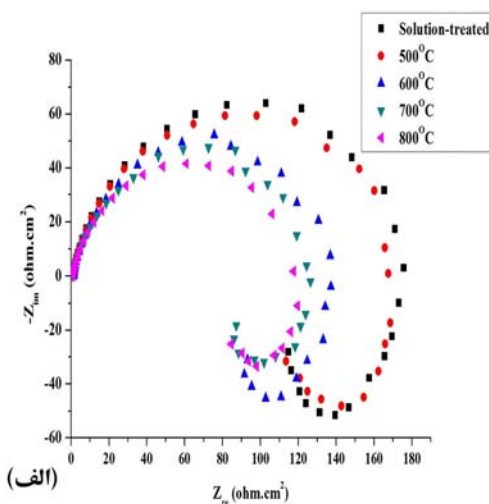


شکل (۳): مدار معادل نواحی پتانسیل مختلف در منطقه ترانس‌پسیو.

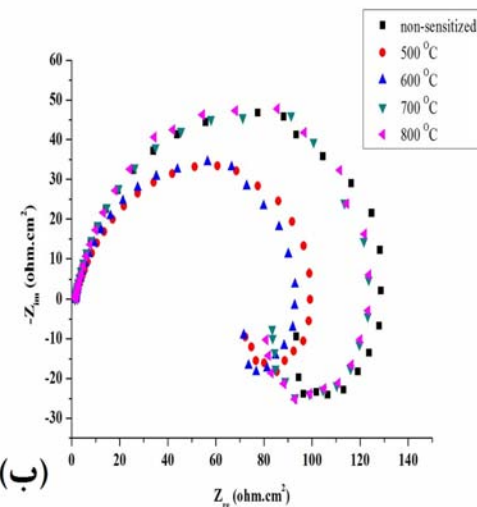
جدول (۲): مقادیر درجه حساس شدن برای فولادهای ضدزنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ در پتانسیل مشخص شده در منطقه ترانس‌پسیو (انحلال کروم).

نوع فولاد	حساس شدن	دمای حساس شدن (°C)	بدون محلول‌سازی $R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )	محلول‌سازی شده $R_{ct}$ (ohm.cm <sup>2</sup> )
AISI ۳۰۴	بدون حساس شدن		۱۲۲/۶	۱۷۸/۱
	۵۰۰	۵۰۰	۸۶/۷	۱۶۹/۳
	۶۰۰	۶۰۰	۷۶/۱	۱۳۸/۴
	۷۰۰	۷۰۰	۹۶/۵	۱۲۴/۵
	۸۰۰	۸۰۰	۱۱۸/۶	۱۱۹/۹
AISI ۳۲۱	بدون حساس شدن		۱۳۶/۳	۲۱۵/۹
	۵۰۰	۵۰۰	۹۷/۵	۲۱۳/۰
	۶۰۰	۶۰۰	۹۲/۷	۱۹۷/۴
	۷۰۰	۷۰۰	۱۲۳/۸	۱۸۹/۶
	۸۰۰	۸۰۰	۱۲۳/۹	۱۳۵/۸

همانگونه که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، پتانسیل مشخص برای تعیین فولادهای محلول‌سازی شده و بدون محلول‌سازی (به ترتیب برابر ۱ و ۱/۰۵ ولت) تقریباً با یکدیگر برابر است، زیرا عملیات حرارتی محلول‌سازی اثر ناچیزی بر پتانسیل شروع منطقه



(الف)



(ب)

به منظور بررسی اثر عملیات حرارتی محلول سازی بر خوردگی بین دانه‌ای، تصاویر SEM و میکروسکوپ نوری از نمونه‌ها تهیه شدند. شکل‌های ۵، ۶، ۷ و ۸ تصاویر SEM از مرزدانه‌ها را در پتانسیل مشخص شده از ناحیه ترانس پسیو نشان می‌دهد. هرچه  $R_{ct}$  کمتر باشد، مرزدانه‌های پیوسته‌تری تشکیل می‌شود. این تصاویر با نتایج حاصل از آزمون امپدانس همخوانی دارد. اثر بهبودبخشی نیز به وضوح برای نمونه‌های بدون عملیات حرارتی مشاهده می‌شود. با افزایش دمای عملیات حرارتی در نمونه‌های محلول سازی شده، مرزدانه‌های پیوسته‌تری در تصاویر SEM دیده می‌شود (شکل ۵ و ۶). اما در نمونه‌های بدون محلول سازی، در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  مرزدانه‌های پیوسته‌ای مشاهده می‌شود. در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  به دلیل اثر بهبودبخشی، مرزدانه‌ها ناپیوسته شده و مقاومت به خوردگی بین دانه‌ای افزایش یافته است.

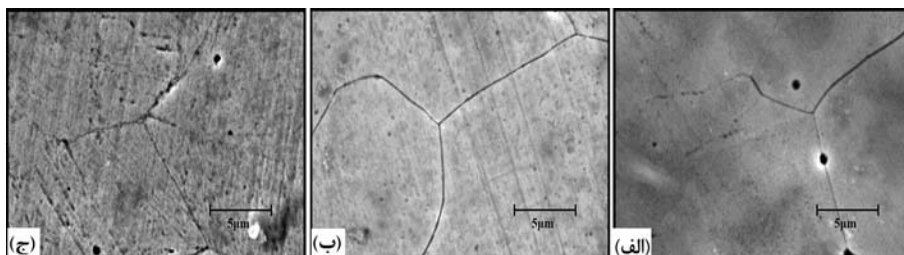
بایستی اشاره شود که در تصاویر SEM به دلیل رزولوشن بالای میکروسکوپ و همچنین انجام آزمون EIS در دمای محیط، حفرات اندکی مشاهده می‌شود که تاثیر چندانی بر نتایج آزمون ندارند. در صورتی که مشاهده حفرات در تصاویر میکروسکوپ نوری که رزولوشن کمتری در مقایسه با SEM دارد، حاکی از وجود حفرات عمیق و بزرگی می‌باشد. همانگونه که در تصاویر میکروسکوپ نوری در پتانسیل انتهایی از منطقه ترانس پسیو (پتانسیل انتهایی از ناحیه سوم) دیده می‌شود، حفراتی در سطح نمونه‌ها ایجاد شده است که وجود المان واربرگ در مدار معادل برای نمودارهای نایکوئیست این منطقه را تایید می‌کند. المان واربرگ با ایجاد حفره در سطح قطعه مرتبط بوده [۲۳] و این المان در ادامه حلقه القایی مرتبط با خوردگی بین دانه‌ای تشکیل شده است. همانطور که در تصاویر میکروسکوپ نوری مشاهده می‌شود، نمونه‌های بدون محلول سازی حفرات عمیق‌تری را در مقایسه با نمونه‌های محلول سازی شده دارا هستند (شکل‌های ۹، ۱۰، ۱۱ و ۱۲). در نتیجه عملیات حرارتی محلول سازی باعث بهبود عملکرد لایه روئین در فولاد ضدزنگ شده است.

ترانس پسیو دارد [۲۴]. از طرفی  $R_{ct}$  فولاد ۳۲۱ در مقایسه با ۳۰۴ در هر دو حالت بیشتر است که دلیل آن حضور تیتانیوم در ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ ۳۲۱ است، زیرا تیتانیوم مقاومت به خوردگی بین دانه‌ای فولاد ضدزنگ را بالا می‌برد.

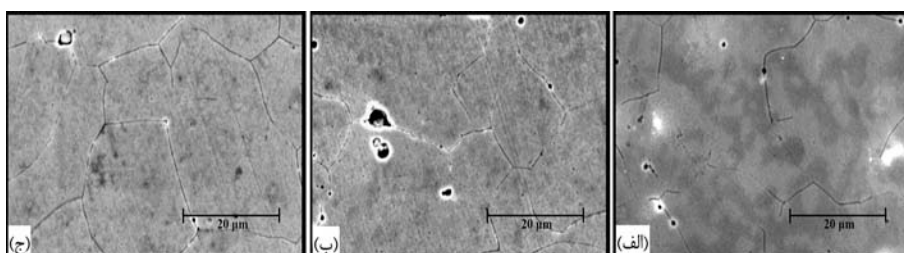
همانطور که از مقادیر DOS فولادهای ضدزنگ در جدول ۲ دیده می‌شود، عملیات حرارتی محلول سازی اثر مطلوبی بر بهبود مقاومت به خوردگی بین دانه‌ای داشته و باعث افزایش  $R_{ct}$  در پتانسیل مربوط به خوردگی مرزدانه و نواحی اطراف آن شده است. دلیل بهبود به مقاومت خوردگی این است که کارسرد و عیوب (مانند جای خالی و نابجایی) توسط عملیات حرارتی محلول سازی کاهش یافته و فولاد ضدزنگ می‌تواند لایه روئین یکنواخت‌تر و کم‌نقص‌تری تشکیل دهد [۱۹].

از دیگر نتایج آزمون امپدانس می‌توان به کاهش  $R_{ct}$  برای فولادهای محلول سازی شده در پتانسیل مشخص شده با افزایش دما اشاره کرد. از طرفی  $R_{ct}$  فولادهای بدون محلول سازی تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  کاهش یافته و پس از این دما، افزایش می‌یابد. افزایش  $R_{ct}$  از این دما به بعد، به دلیل اثر بهبودبخشی (Healing Effect) است. خوردگی بین دانه‌ای یک پدیده نفوذی بوده که وابسته به دما و زمان است. اثر بهبودبخشی در اثر وجود عیوب مختلف (مانند جای خالی و نابجایی) در فولادهای بدون محلول سازی ایجاد می‌شود. این عیوب مکان‌هایی برای جوانه زنی و رشد کاربید کروم هستند. بنابراین کاربیدهای کروم در داخل دانه تشکیل شده و کروم کمتری در مجاورت مرزدانه و نواحی اطراف آن خواهد بود. این موضوع نفوذ کروم به مرزدانه‌ها را با مشکل مواجه می‌کند. این موضوع در برخی پژوهش‌ها نیز مشاهده گردیده است [۲۵-۲۶]. به دلیل اثر بهبودبخشی، کاربید کروم کمتری در مرزدانه‌ها تشکیل شده و مقاومت به خوردگی بین دانه‌ای در بالاتر از  $600^{\circ}\text{C}$  افزایش می‌یابد.

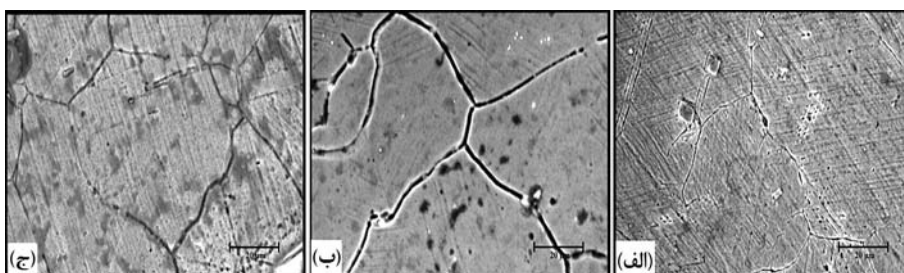




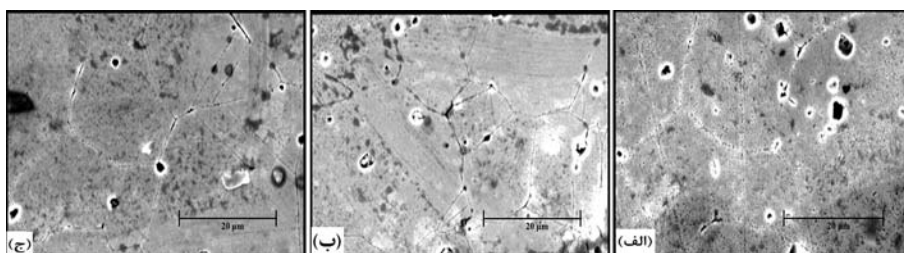
شکل (۵): تصاویر میکروسکوپ الکترونی فولاد ۳۰۴ بدون محلول‌سازی در پتانسیل ۱/۰۵ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$



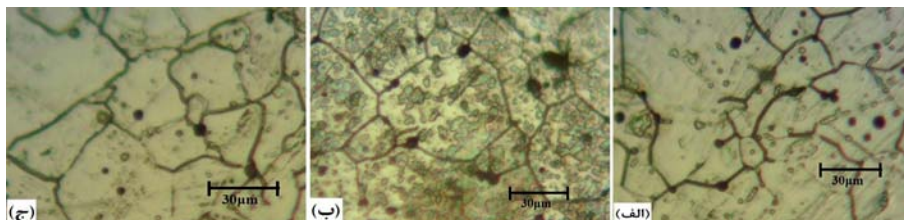
شکل (۶): تصاویر میکروسکوپ الکترونی فولاد ۳۰۴ محلول‌سازی شده در پتانسیل ۱ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$



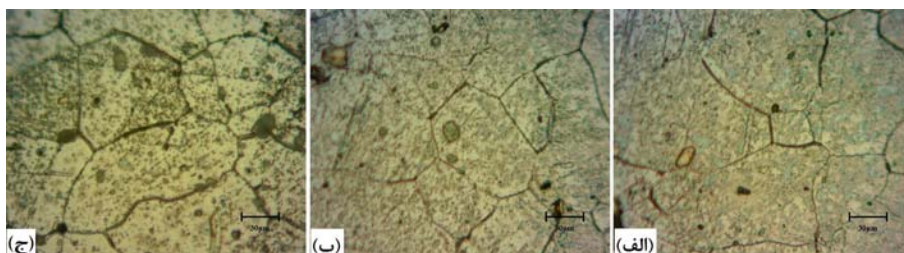
شکل (۷): تصاویر میکروسکوپ الکترونی فولاد ۳۲۱ بدون محلول‌سازی در پتانسیل ۱/۰۵ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$



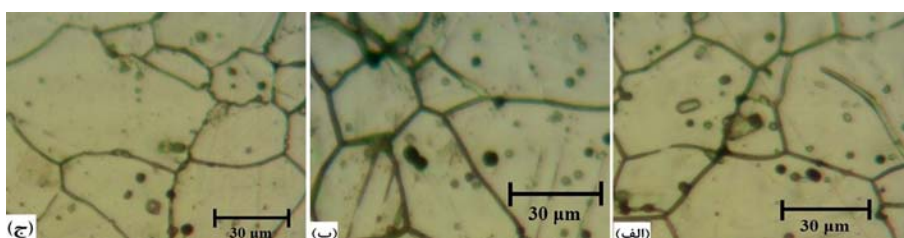
شکل (۸): تصاویر میکروسکوپ الکترونی فولاد ۳۲۱ محلول‌سازی شده در پتانسیل ۱ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$



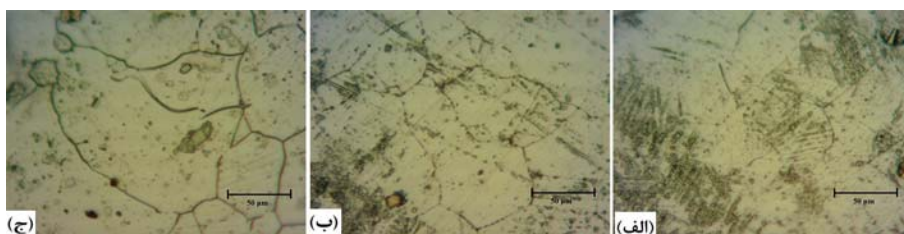
شکل (۹): تصاویر میکروسکوپ نوری فولاد ۳۰۴ بدون محلول‌سازی در پتانسیل ۱/۲ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$



شکل (۱۰): تصاویر میکروسکوپ نوری فولاد ۳۰۴ محلول‌سازی شده در پتانسیل ۱/۱۵ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$



شکل (۱۱): تصاویر میکروسکوپ نوری فولاد ۳۲۱ بدون محلول‌سازی در پتانسیل ۱/۲ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$



شکل (۱۲): تصاویر میکروسکوپ نوری فولاد ۳۲۱ محلول‌سازی شده در پتانسیل ۱/۱۵ ولت و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب)  $600^{\circ}\text{C}$ ، (ج)  $800^{\circ}\text{C}$

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر عملیات حرارتی محلول‌سازی با استفاده از آزمون EIS بررسی گردید. مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) نمونه‌های محلول‌سازی شده و بدون محلول‌سازی به ترتیب در پتانسیل ۱ و ۱/۰۵ ولت در محلول استاندارد آزمون EPR تعیین گردید. هرچه  $R_{ct}$  بیشتر باشد، درجه حساس شدن کمتر است. نتایج حاصله حاکی از آن بود که عملیات حرارتی محلول‌سازی باعث افزایش مقاومت به خوردگی بین‌دانه‌ای در فولادهای ضدزنگ شده است، زیرا باعث کاهش میزان کارسرد و عیوب موجود در فولاد گردیده است. بنابراین فولاد می‌تواند لایه روئین با عیوب کمتری بر روی سطح خود تشکیل دهد. برای نمونه‌های بدون محلول‌سازی در دمای بالاتر از  $600^{\circ}\text{C}$  درجه حساس شدن فولادها کاهش یافت و اثر بهبودبخشی مشاهده شد. این اثر به تشکیل کاربید کروم در داخل دانه مرتبط است.

#### ۵- مراجع

- [1] A.K. Lakshminarayanan and V. Balasubramanian, "Assessment of sensitization resistance of AISI 409M grade ferritic stainless steel joints using Modified Strauss test", *Materials & Design*, Vol. 39, pp. 175-185, 2012.
- [2] M.E. Arikan, R. Arikan and M. Doruk, "Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion of UNS 31803 Type Duplex Stainless Steel by Electrochemical Reactivation Method", *International Journal of Corrosion*, Vol. 2012, pp. 1-10, 2012.
- [3] A. Arutunow, K. Darowicki and M.T. Tobiszewski, "Electrical mapping of AISI 304 stainless steel subjected to intergranular corrosion performed by means of AFM-LIS in the contact mode", *Corrosion Science*, Vol. 71, pp. 37-42, 2013.
- [4] S. X. Li, Y. N. He, S. R. Yu and P. Y. Zhang, "Evaluation of the effect of grain size on chromium carbide precipitation and intergranular corrosion of 316L stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 66, pp. 211-216, 2013.

- testing with EIS", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 74, pp. 405-409, 2012.
- [16] C.-A. Huang, Y.-Z. Chang and S.C. Chen, "The electrochemical behavior of austenitic stainless steel with different degrees of sensitization in the transpassive potential region in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing chloride", *Corrosion Science*, Vol. 46, pp. 1501-1513, 2004.
- [17] M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed, 85, McGraw-Hill, Ohio State University, 1987.
- [18] J.G. Kumara, M. Chowdaryb, V. Ganesana, R.K. Paretkarb, K.B.S. Raoc and M.D. Mathew", "High temperature design curves for high nitrogen grades of 316LN stainless steel", *Nuclear Engineering and Design*, Vol. 240, pp. 1363-1370, 2010.
- [19] A. Barbucci, G. Cerisola and P.L. Cabot, "Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 149, pp. B534-B542, 2002.
- [20] A. Fattah-alhosseini, S.T. Shoja, B.H. Zebardast and P.M. Samim, "An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Passive State on AISI 304 Stainless Steel", *International Journal of Electrochemistry*, Vol. 2, pp. 1-8, 2011.
- [21] A. Fattah-Alhosseini, M. Mosavi and A. Allahdadi, "An Electrochemical Impedance Study of AISI 321 Stainless Steel in 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", *International Journal of Electrochemistry*, Vol. 1, pp. 1-10, 2011.
- [22] R. Natarajan, N. Palaniswamy, M. Natesan and V.S. Muralidharan, "XPS Analysis of Passive Film on Stainless Steel", *The Open Corrosion Journal*, Vol. 2, pp. 114-124, 2009.
- [23] J.L. Polo, E. Cano and J.M. Bastidas, "An impedance study on the influence of molybdenum in stainless steel", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 537, pp. 183-187, 2002.
- [24] T.C. Finley and J.R. Myers, "Effect of cold work on anodic polarization of iron in Sulfuric acid", *Corrosion*, Vol. 26, pp. 150-152, 1970.
- [25] R. Singh, B. Ravikumar, A. Kumar, P.K. Dey and I. Chattoraj, "The Effects of Cold Working on Sensitization and Intergranular Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel", *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 34A, pp. 2441-2447, 2003.
- [26] H. Sidhom, T. Amadou, H. Sahlaoui and C. Braham, "Quantitative Evaluation of Aged AISI 316L Stainless Steel Sensitization to Intergranular Corrosion: Comparison Between Microstructural Electrochemical and Analytical Methods", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 38, pp. 1269-1280, 2007.
- [5] M.O.H. Amuda and S. Mridha, "An Overview of Sensitization Dynamics in Ferritic Stainless Steel Welds", *International Journal of Corrosion*, Vol. 2011, pp. 1-9, 2011.
- [6] G.H. Aydoğdu and M.K. Aydinol, "Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 48, pp. 3565-3583, 2006.
- [7] A.A. Abduluyahed, K. RozÇniatowski and K.J. Kurzydowski, "Free surface contribution to sensitization of an austenitic stainless steel", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 109, pp. 2-8, 2001.
- [8] B. Deng, Y. Jiang, J. Xu, T. Sun, J. Gao, L. Zhang, W. Zhang and J. Li, "Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 969-977, 2010.
- [9] Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels", *ASTM G108*, 1999.
- [10] P. de Lima-Neto, J.P. Farias, L.F.G. Herculano, H.C. de Miranda, W.S. Araújo, J. B. Jorcin and N. Pébère, "Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 1149-1155, 2008.
- [11] S. Rahimi, D.L. Engelberg and T.J. Marrow, "A new approach for DL-EPR testing of thermo-mechanically processed austenitic stainless steel", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 4213-4222, 2011.
- [12] A. Arutunow and K. Darowicki, "DEIS evaluation of the relative effective surface area of AISI 304 stainless steel dissolution process in conditions of intergranular corrosion", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, pp. 1034-1041, 2009.
- [13] A. Arutunow, K. Darowicki and A. Zieliński, "Atomic force microscopy based approach to local impedance measurements of grain interiors and grain boundaries of sensitized AISI 304 stainless steel", *Electrochimica Acta*, Vol. 56, pp. 2372-2377, 2011.
- [14] Y. Huang, H. Shih, H. Huang, J. Daugherty, S. Wu, S. Ramanathan, C. Chang and F. Mansfeld, "Evaluation of the corrosion resistance of anodized aluminum 6061 using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)", *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 3569-3575, 2008.
- [15] Z. Sharer and J. Sykes, "Insights into protection mechanisms of organic coatings from thermal