

تعیین درجه‌ی حساس شدن فولاد ضدزنگ AISI۳۱۶ با استفاده از آزمون امپدانس

الکتروشیمیایی

خشایار مرشد بهبهانی^۱، محمود پاکشیر^{۲*}

چکیده

از عمده‌ترین مشکلات فولادهای ضدزنگ، حساس‌شدگی در حین فرایند تولید یا شرایط کاری می‌باشد و از اهمیت خاصی برخوردار است. بمنظور ایجاد درجات گوناگونی از حساس‌شدگی، عملیات حرارتی حساس‌شدن به مدت ۲۴ ساعت در محدوده دمایی $۵۰۰-۸۰۰^{\circ}\text{C}$ صورت گرفت. در این پژوهش، ابتدا با انجام آزمون راکتیواسیون پتانسیودینامیک الکتروشیمیایی دو حلقه‌ای (DLEPR) و پلاریزاسیون آندی بر روی نمونه‌های حساس‌شده فولاد ضدزنگ ۳۱۶ در محیط ۰/۵ مولار اسید-سولفوریک (خلوص ۹۷٪) حاوی ۰/۰۱ درصد وزنی KSCN و در دمای ۲۵°C ، محدوده پتانسیل مربوط به ناحیه ترانس‌پسیو در مورد هر نمونه، مشخص گردید. سپس آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل‌های مربوط به هر ناحیه و در محدوده فرکانس ۱۰۰۰۰۰-۰/۰۱ Hz انجام شد. نتایج حاکی از وجود سه ناحیه انحلال آندی لایه پسیو، انحلال مرزدانه و بروز خوردگی حفره‌ای با تغییر مقدار پتانسیل آندی می‌باشد. اثر بهبود بخشی در دمای بالاتر از ۶۰۰°C برای این آلیاژ مشاهده شد. با انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مربوط به انحلال آندی لایه پسیو در محل مرزدانه‌ها، مقدار حساس‌شدگی آلیاژ تعیین گردید.

واژه‌های کلیدی: آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، فولاد ضدزنگ ۳۱۶، خوردگی بین‌دانه‌ای، اثر بهبودبخشی

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

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

* - نویسنده مسئول مقاله: pakshir@shirazu.ac.ir

پیشگفتار

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)^۱ مزایای بسیاری در مقایسه با سایر روش‌های الکتروشیمیایی دارد. بمنظور انجام این آزمون، یک سیگنال جریان متناوب (AC)^۲ کم دامنه به سیستم مورد مطالعه اعمال می‌شود. از راه این آزمون می‌توان پارامترهایی نظیر نرخ خوردگی، مکانیزم‌های الکتروشیمیایی، سینتیک واکنش‌ها و شناسایی خوردگی موضعی را از راه داده‌های مربوط به سیستم مورد بررسی تعیین نمود [۱،۲]. فولادهای ضدزنگ آستنیتی، به دلیل قیمت نسبتاً کم، سهولت در تولید و مقاومت به خوردگی بالا بسیار متداول هستند [۱،۲].

یکی از مشکلات فولادهای ضدزنگ، خوردگی بین‌دانه‌ای می‌باشد که تشکیل کاربید کروم در فولادهای ضدزنگ باعث پدیده حساس شدن و در نتیجه‌ی ایجاد خوردگی می‌شود. حساس شدن با رسوب کاربیدهای کروم در مرزدهانه‌ها مرتبط است که منجر به تشکیل مناطق تهی شده از کروم در مجاورت مرزدهانه‌ها می‌گردد و در نتیجه باعث کاهش مقاومت به خوردگی بین‌دانه‌ای می‌شود [۳].

تئوری کلی در مورد حساس شدن بر این اساس است که کربن از داخل دانه به سمت خارج آن و مرزدهانه‌ها نفوذ می‌کند تا با کروم واکنش دهد و در نتیجه $C_{23}Cr_6$ را تشکیل دهد که حاوی کربن و عنصر کروم در ساختار خود است. چنین پدیده‌ای باعث ایجاد مقادیر گوناگونی مناطق از تخلیه کروم شده و درصد کروم در مناطق مجاور مرزدهانه‌ها به کمتر از ۱۲٪ وزنی می‌رسد؛ در حالیکه ترکیب اسمی آلیاژ معمولاً شامل ۱۸٪ وزنی از این عنصر است. این موضوع سبب می‌شود تا فاز آستنیتی به‌وسیله ساختاری فریتی احاطه گردد و توانایی آن برای مقابله با خوردگی تغییر کند [۴].

هرچه مدت زمان حساس شدن بیش‌تر باشد، رسوبات کاربید کروم بیش‌تری در طول مرزدهانه‌ها را سب می‌شوند. یک شبکه مرزدهانه پیوسته از کاربیدهای غنی از کروم

می‌تواند منجر به خوردگی بین‌دانه‌ای (IGC)^۳ شدیدی شود [۵].

مناطق حساس شده در فولادهای ضدزنگ آستنیتی معمولاً به‌وسیله روش‌های موجود در ASTM A۲۶۲ تعیین می‌شوند. با این حال، این استاندارد درجه حساس شدن نمونه‌ها را مشخص ننموده، آماده‌سازی نمونه و انجام آزمون دشوار بوده، نیاز به تمهیدات ویژه‌ای وجود داشته و آزمون‌های مخربی می‌باشند. از نقطه نظر عملی، نیاز به روش‌ها و آزمون‌های غیرمخربی برای ارزیابی مناطق حساس شده در فولادهای ضدزنگ جوشکاری شده وجود دارد. آزمون راکتیواسیون پتانسیودینامیک الکتروشیمیایی دو حلقه‌ای (DLEPR)^۴، ابزار قدرتمندی برای ارزیابی کمی درجه حساس شدن (DOS)^۵ فولادهای ضدزنگ آستنیتی با عملیات حرارتی در محدوده دمای ۶۰۰-۴۰۰°C به مدت ۱۰۰ ساعت [۶،۷]، بررسی مقاومت به خوردگی فولاد ضدزنگ دوپلکس UNS S۳۱۸۰۳ (۳۵۰-۵۵۰°C) [۸] و عملیات حرارتی شده در دمای پایین (۳۵۰-۵۵۰°C) [۸] و نهایتاً ارزیابی اثر عملیات حرارتی در دمای پایین بر مقاومت به خوردگی فولاد ضدزنگ AISI444 [۹] می‌باشد.

آزمون پلاریزاسیون آنودی [۱۰-۱۳] و تکنیک پتانسیل-پالس استاتیک [۱۴] از رایج‌ترین روش‌های الکتروشیمیایی موجود بمنظور ارزیابی خوردگی بین‌دانه‌ای می‌باشند. هوانگ و همکارانش با استفاده از تکنیک امپدانس الکتروشیمیایی به بررسی رفتار فولاد ضدزنگ AISI304 با درجات گوناگونی از حساس شدن در منطقه میانی ترانس‌پسیو پرداخته و درجه حساس شدن نمونه‌ها را به‌وسیله پاسخ امپدانس در پتانسیل مشخصی از این منطقه، مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۱۵].

فلز نیکل، آلیاژ Fe-13Cr و فولاد ضدزنگ آستنیتی در برخی مطالعات آزمون امپدانس جریان متناوب در منطقه میانی پتانسیل ترانس‌پسیو مطالعه شده و نتایج حاکی از وجود یک حلقه القایی پس از مدار معادل رندلز در فرکانس‌های پایین است [۱۶-۱۸]. بایستی در نظر داشت که طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، داده‌هایی

³ - Intergranular Corrosion

⁴ - Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation

⁵ - Degree Of Sensitization

¹ - Electrochemical Impedance Spectroscopy

² - Alternative Current

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 به مدت ۶۰ دقیقه در پتانسیل مدار باز (OCP) قرار داده شدند تا بین الکتروود کاری و الکتروولیت، پایداری دینامیک برقرار گردد.

آزمون DLEPR طبق روش زیر صورت گرفت تا درجه حساس شدن هر یک از نمونه‌ها مشخص شود. نمونه‌ها با نرخ روبش $1/67 \text{ mV/s}$ ، به صورت آندی از پتانسیل مدار باز تا 300 mV (vs. Ag/AgCl_{sat.}) پلاریزه شدند [۲۰]، تا لایه پسیو بر روی سطح تشکیل شود و سپس روبش معکوس با همان نرخ روبش تا پتانسیل مدار باز صورت گرفت. روبش معکوس باعث می‌شود تا فیلم پسیو در مناطق تخلیه شده از کروم در نمونه‌ها شکسته شود. مقدار تخریب خوردگی بین‌دانه‌ای با استفاده از نسبت $(Ir/Ia) \times 100$ تعیین می‌شود که Ir، حداکثر دانسیته جریان در روبش راکتیواسیون (رویش معکوس) و Ia حداکثر دانسیته جریان در روبش آندی می‌باشد [۲۰]. تمامی نمونه‌ها پس از این آزمون مجدداً پولیش شدند. سپس با پایداری OCP، آزمون پلاریزاسیون آندی به صورت پتانسیودینامیک و با نرخ روبش 2 mV/s از OCP تا 1500 mV (vs. Ag/AgCl_{sat.}) انجام شد.

آماده‌سازی نمونه‌ها، مشابه با آنچه در قسمت بالا گفته شد، برای تمامی نمونه‌ها انجام شد تا آزمون امپدانس الکتروشیمیایی صورت پذیرد. به‌گونه معمول در بررسی‌های خوردگی، EIS در پتانسیل مدار باز نمونه انجام می‌شود. اما در این پژوهش، پتانسیل‌های مربوط به ناحیه ترانس پسیو بمنظور بررسی حساس شدن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. دامنه پتانسیل AC و محدوده فرکانس مورد استفاده برای آزمون EIS به ترتیب برابر 10 mV و $100000-0/1$ بوده است. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در محلول غوطه‌ور شدند تا پایداری دینامیکی برقرار شود و سپس در پتانسیل ثابتی از ناحیه ترانس پسیو پلاریزه شدند. امپدانس اندازه‌گیری شده در سطح مشترک الکتروود-الکتروولیت به صورت خودکار به-وسیله یک کامپیوتر ثبت شد. پس از انجام آزمون EIS،

را در رابطه با خوردگی بین‌دانه‌ای، قبل و بعد از فرآیند خوردگی و در هنگام پایداری سیستم ارائه می‌دهد [۲۱]-۱۹].

بنابراین، هدف از این پژوهش، ارزیابی قابلیت آزمون EIS بمنظور تعیین درجه حساس شدن فولاد AISI 316 می‌باشد. این فولاد در مقایسه با نوع ۳۰۴، از مقاومت به خوردگی حرفه‌ای برخوردار بوده و استفاده از آن بسیار رایج می‌باشد.

مواد و روش‌ها

نمونه‌هایی میله‌ای از فولاد ضدزنگ AISI 316 بدون عملیات محلول‌سازی^{۱)} (آنیل) به قطر 10 mm که ترکیب شیمیایی آن در جدول ۱ نشان داده شده است، جهت پژوهش آماده شدند.

بمنظور تغییر در درجه حساس شدن یا اثر بهبود بخشی^{۲)} (حساسیت‌زدایی^{۳)})، چهار نمونه بدون عملیات محلول‌سازی به مدت ۲۴ ساعت و در دماهای گوناگونی از 500 تا 800 درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند و یک نمونه بدون محلول‌سازی نیز به عنوان مرجع برای آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در نظر گرفته شد. پس از عملیات حرارتی حساس شدن، نمونه‌ها به طول 10 mm جهت آزمون الکتروشیمیایی آماده‌سازی شدند. بمنظور جلوگیری از افزایش دمای نمونه‌ها در دمای محیط، در حین عملیات برش، بر روی آنها آب ریخته شد. این عملیات برش، باعث افزایش مقدار کار سرد نمونه‌ها گردید و از آنجایی که عملیات محلول‌سازی انجام نشده است، اثر این کار سرد و عدم محلول‌سازی در نتایج آزمون در نتایج آزمون تاثیرگذار خواهد بود. نمونه‌ها طبق دستورالعمل موجود در استاندارد ASTM G108-94 برای آزمون‌های الکتروشیمیایی آماده‌سازی شدند [۲۲]: نمونه‌ها در رزین اپوکسی مانت شدند و یک سیم مسی روکش‌دار به آنها متصل شد، سپس سطح نمونه‌ها با استفاده از کاغذهای سمباده 180 ، 400 ، 800 ، 1200 و 3000 سمباده‌زنی شدند، در ادامه نمونه‌ها با آب مقطر شسته شده و در

¹ - as-rolled

² - Healing effect

³ - desensitization

شده در دمای 600°C است. دلیل این موضوع این است که خوردگی بین‌دانه‌ای، پدیده‌ای وابسته به نفوذ می‌باشد. فولاد ضدزنگ بدون محلول‌سازی، در دما و زمان‌های طولانی‌تر، مقدار بیش‌تری حساسیت‌زدایی (اثر بهبودبخشی) می‌شود. در دمای 600°C تمایل به تشکیل کاربید کروم بیش‌تری در مرزدهانه‌ها وجود دارد، اما در دمای 700°C و 800°C (به دلیل وابستگی پدیده نفوذ به دما و افزایش آن)، اغلب کاربیدهای کروم در اطراف نابجایی‌ها و عیوب درون دانه تشکیل شده و کربن بایستی مسیرهای طولانی‌تری برای تشکیل کاربید کروم در مرزدهانه طی کند و در نتیجه حساسیت‌زدایی یا همان اثر بهبودبخشی صورت می‌پذیرد [۲۴]. مقادیر DOS نمونه‌ها در دمای 500°C ، 700°C و 800°C تقریباً با یکدیگر برابر است. بایستی در نظر داشت که آزمون DLEPR به صورت متداول برای فولاد ضدزنگ ۳۰۴ به کار می‌رود و محلول مورد استفاده، نرخ روبش و شرایط آماده‌سازی در این آزمون طبق استاندارد و برای این فولاد بوده است. در نتیجه مقادیر Ir/Ia کمتر از ده درصد هیچ‌گونه اطلاع دقیقی از مقدار حساس‌شدن نمونه‌ها در اختیار قرار نمی‌دهند. به همین منظور و برای بررسی مکانیزم‌های خوردگی، از آزمون EIS استفاده شده تا مقدار حساس‌شدن فولاد ضدزنگ AISI 316 به‌گونه دقیقی مشخص شود.

منحنی پلاریزاسیون آندی

منحنی پلاریزاسیون آندی تمامی نمونه‌ها در محلولی با دمای 25°C و ترکیب $0.01\text{ M KSCN} + 0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ در شکل ۱ نشان داده شده است. رفتار فعال-غیرفعال نمونه‌ها را به وضوح می‌توان در شکل مشاهده کرد. تمامی نمونه‌ها با درجه‌های حساس‌شدن گوناگون، رفتار پلاریزاسیون آندی مشابهی از خود به نمایش گذاشته‌اند.

تمامی 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^۱) مورد بررسی قرار گرفتند.

تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی خوردگی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات ($\mu\text{Autolab}3$) انجام شدند. میله پلاتینی و الکتروود $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ به ترتیب به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود مرجع مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی پتانسیل‌های گزارش شده در این پژوهش، نسبت به این الکتروود مرجع می‌باشد. الکتروولیت مورد استفاده در این آزمون، KSCN $0.01\text{ M} + 0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ در دمای 25°C بوده است.

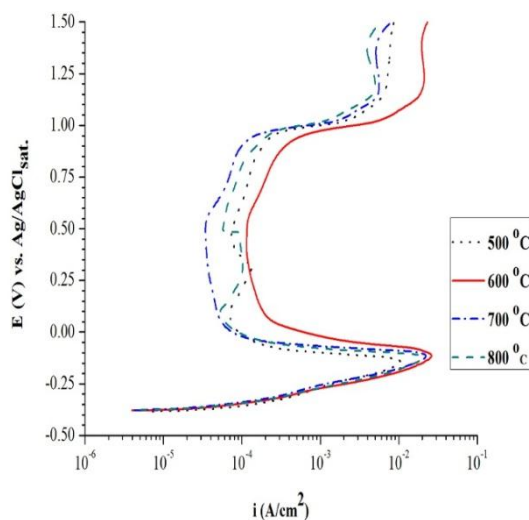
نتایج و بحث

آزمون DLEPR

در ابتدا آزمون DLEPR صورت گرفت تا از حساس‌شدن نمونه‌ها اطمینان حاصل شود و درجه حساس‌شدن هر نمونه تعیین گردد. حداکثر دانسیته جریان را می‌توان در روبش آندی نمونه حساس‌شده و حساس‌نشده مشاهده کرد، اما حداکثر دانسیته جریان فقط در روبش معکوس نمونه‌های حساس‌شده ایجاد می‌شود. با این وجود، آزمون DLEPR تنها اجازه تعیین حداکثر دانسیته جریان در روبش آندی و معکوس را می‌دهد (Ir/Ia) که آن را به صورت درجه حساس‌شدن تعریف می‌کنند و از راه آن می‌توان مقدار حمله خوردگی بین‌دانه‌ای در فولاد ضدزنگ AISI 304 را تعیین نمود. در صورتی که نسبت Ir/Ia بزرگتر از ده درصد باشد، فولاد ضدزنگ را حساس‌شده در نظر می‌گیرند [۲۳]. بایستی توجه داشت که تعیین حداکثر دانسیته جریان در روبش آندی و روبش معکوس حائز اهمیت می‌باشد و الزامی به رسم نمودارهای DLEPR نمی‌باشد. نتایج مقدار حساس‌شدن را تعیین می‌کنند.

نتایج حاصل از این آزمون در جدول ۲ آورده شده است. این نتایج حاکی از حداکثر DOS برای نمونه حساس

¹- Scanning Electron Microscopy



شکل ۱. رفتار آندی نمونه‌های حساس شده در دماهای گوناگون و زمان ۲۴ ساعت در محلول $0.1\text{ M KSCN} + 0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$

جدول ۱. ترکیب شیمیایی فولاد ضدزنگ آستنیتی ۳۱۶ AISI

درصد وزنی عناصر							
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
پایه	۰/۰۶۵	۰/۳۰۰	۱/۸۸	۰/۰۴۵	۰/۰۵۳	۱۶/۴	۲/۲۶
Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W
۱۰/۰	۰/۰۰۹	۰/۰۳۹	۰/۱۴۲	<۰/۰۰۲	<۰/۰۰۲	۰/۰۲۸	<۰/۰۲۰

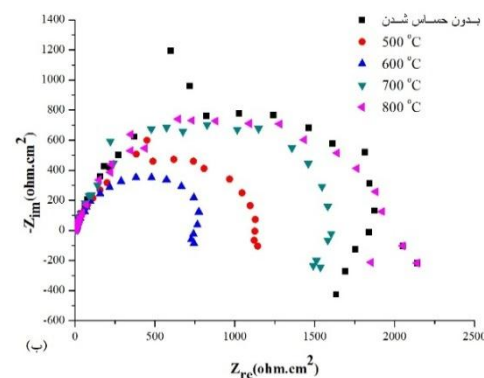
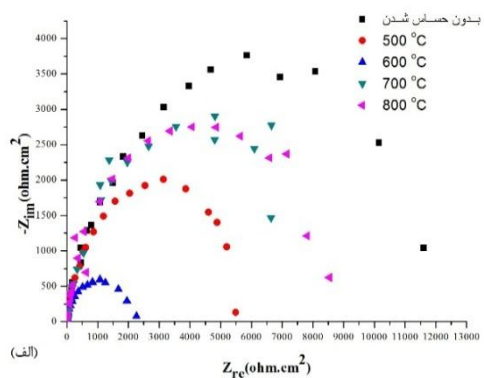
جدول ۲. نتایج آزمون DLEPR در دماهای گوناگون به مدت ۲۴ ساعت

(Ir/Ia) × ۱۰۰	Ir (A.cm ⁻²)	Ia (A.cm ⁻²)	دما (°C)
۰/۶۷	۲/۴ × ۱۰ ^{-۵}	۳/۵۶ × ۱۰ ^{-۳}	بدون عملیات حرارتی
۰/۳۶	۴/۳۹ × ۱۰ ^{-۵}	۱/۲۳ × ۱۰ ^{-۲}	۵۰۰
۸۴/۵۲	۲/۰۲ × ۱۰ ^{-۲}	۲/۳۹ × ۱۰ ^{-۲}	۶۰۰
۰/۲۰	۴/۶۵ × ۱۰ ^{-۵}	۲/۳۶ × ۱۰ ^{-۲}	۷۰۰
۰/۹۴	۱/۶۵ × ۱۰ ^{-۴}	۱/۷۵ × ۱۰ ^{-۲}	۸۰۰

این ناحیه انحلال کروم رخ می‌دهد. از دیگر نتایج حاصل از این نمودار، می‌توان به قرارگیری فولادهای با حساسیت کمتر در پتانسیل مثبت‌تری از ناحیه ترانس‌پسیو اشاره کرد که دلیل آن پایداری فیلم پسیو بر روی سطح نمونه‌ها است. در پتانسیلی بالاتر از ناحیه ترانس‌پسیو (انحلال کروم)، روپینگی ثانویه برای این فولاد ایجاد می‌شود و پس از روپینگی ثانویه، ناحیه مربوط به خوردگی حفره‌ای بوجود خواهد آمد.

نتایج آزمون پتانسیودینامیک حاکی از آن است که حداکثر دانسیته جریان بحرانی و حداکثر دانسیته جریان در ناحیه پسیو، مربوط به فولاد حساس شده در دمای ۶۰۰°C است. از آنجایی که تمامی نمونه‌ها از جنس فولاد ضدزنگ ۳۱۶ می‌باشند، رفتارهای متفاوت آنها ناشی از حساس شدن هر یک می‌باشد. رفتار پلاریزاسیون این فولادها در ناحیه پتانسیل ترانس‌پسیو (از ۹۰۰-۱۲۰۰ mV تقریباً مشابه است و در

فیلم پسیو آلیاژ در اختیار قرار دهد. با افزایش پتانسیل در این ناحیه، مقاومت انتقال بار نمونه‌ها (R_{ct}) کاهش می‌یابد که این موضوع بیانگر انحلال آندی فیلم پسیو است (شکل ۲). (الف) و (ب)). با این وجود، سرعت انحلال آندی در این ناحیه بسیار اندک بوده و نمی‌توان آن را با درجه حساس شدن نمونه‌ها مرتبط دانست. دلیل اختلاف R_{ct} در شکل ۲. (الف) و ۲. (ب) این است که اولین شکل مربوط به ناحیه انتهایی از منطقه پسیو و شروع منطقه ترانس پسیو می‌باشد و در نتیجه آلیاژ همچنان مقاومت به خوردگی بالایی از خود نشان می‌دهد. در شکل ۲. (ب)، نمونه به منطقه ترانس پسیو وارد شده و به دلیل شروع خوردگی موضعی، با افزایش پتانسیل، جریان به‌گونه قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته و R_{ct} دچار افت قابل توجهی می‌شود. این نکته نیز بایستی ذکر گردد که بر روی سطح فولاد ضدزنگی که حساس گردیده، لایه پسیو نیز تشکیل می‌شود. زیرا لایه پسیو در این آلیاژ متشکل از کروم و آهن است [۲۵]، اما این لایه در نواحی مجاور مرزخانه‌ها دارای مقدار کروم کمتری می‌باشد.



بر طبق نتایج حاصل از این پژوهش، رفتار پلاریزاسیون آندی و آزمون DLEPR قادر به تفکیک کامل داده‌های مربوط به حساس شدن فولاد ضدزنگ AISI 316 در محلول $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ M KSCN}$ نمی‌باشند. بمنظور تعیین دقیق مقدار حساس شدن فولاد ضدزنگ ۳۱۶ به روش DLEPR، بایستی پارامترهای بهینه آزمون شامل غلظت محلول، غلظت عامل رویین‌زدا^۱ (در این پژوهش KSCN بوده است)، نرخ اسکن و دمای محیط با آزمایش و اندازه‌گیری تعیین شوند تا نتایج مطلوبی به دست آیند. در نتیجه با استفاده از آزمون EIS سعی در تعیین درجه حساس شدن این آلیاژ شده است.

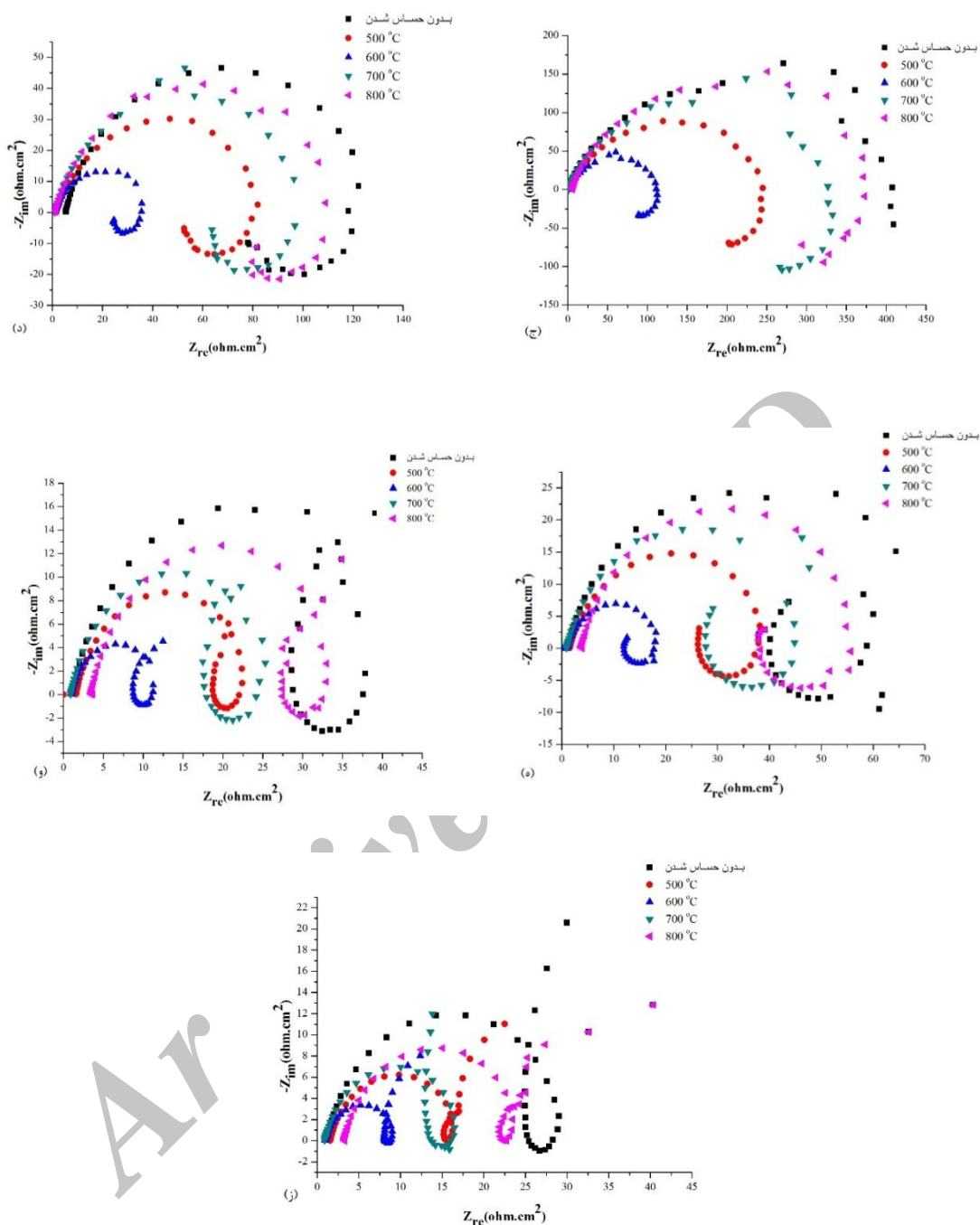
نتایج امپدانس الکتروشیمیایی

بمنظور ارزیابی رفتار خوردگی نمونه‌ها در پتانسیل‌های ناحیه ترانس پسیو، آزمون امپدانس در پتانسیل‌های گوناگونی انجام شد که با توجه به آزمون پلاریزاسیون آندی تعیین شده بودند. جهت انجام این بررسی، آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل 900 mV صورت پذیرفت و تا پتانسیل 1200 mV ، در هر مرحله 50 mV به این پتانسیل افزوده شد (شکل ۲). همان‌گونه که نمودار نایکوئیست نمونه‌ها را در پتانسیل‌های گوناگون نشان می‌دهد، نتایج امپدانس هر ۵ نمونه، رفتار مشابهی در محدوده‌های پتانسیل مورد بررسی دارند، و در نتیجه با منحنی‌های پلاریزاسیون آندی کاملاً سازگاری دارد.

محدوده پتانسیل $900 - 1200 \text{ mV}$ مربوط به ناحیه ترانس پسیو بوده و می‌توان آن را با توجه به پتانسیل پلاریزاسیون، به سه ناحیه تقسیم کرد:

اولین ناحیه مربوط به پتانسیل‌های 900 و 950 mV است که انحلال آندی لایه پسیو طبق نمودار پلاریزاسیون آندی برای هر یک نمونه‌ها رخ می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمودار نایکوئیست این ناحیه دارای مدار معادلی تک حلقه‌ای بوده که حاکی از انحلال لایه پسیو بر روی سطح نمونه‌ها می‌باشد [۲۵]. انجام آزمون امپدانس در پتانسیل‌های گوناگون این ناحیه می‌تواند داده‌های مفیدی در رابطه با تغییرات مورفولوژی

¹ - Depassivator



شکل ۲. نمودار نایکوئیست برای نمونه های حساس شده و حساس نشده در دماهای گوناگون که در محلول M KSCN $0.01/0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ پلاریزه گردیده اند. پتانسیل پلاریزاسیون هر نمودار عبارت است از: (الف) ۹۰۰ mV، (ب) ۹۵۰ mV، (ج) ۱۰۰۰ mV، (د) ۱۰۵۰ mV، (ه) ۱۱۰۰ mV، (و) ۱۱۵۰ mV، (ز) ۱۲۰۰ mV

است. با توجه به نمودارهای نایکوئیست مشخص است که با افزایش پتانسیل از ۹۰۰ تا ۱۲۰۰ mV در منطقه ترانس‌پسیو، R_{ct} کاهش می‌یابد. هم‌چنین حداکثر و حداقل مقدار R_{ct} به ترتیب مربوط به نمونه حساس‌نشده و نمونه حساس‌شده در دمای 600°C است. هر چه مقدار R_{ct} بزرگتر باشد، مقاومت به خوردگی بین‌دانه‌ای آلیاژ بیش‌تر است.

با توجه به نتایج حاصل از EIS، حلقه القایی نمودار نایکوئیست نمونه‌ها در پتانسیل ۱۰۵۰ mV کامل می‌شود (شکل ۲ (ج)). با تکرار این آزمون و بررسی نتایج آن برای هر آلیاژ، مشخص شد که در این پتانسیل هیچ‌گونه حفره‌ای در آلیاژ ایجاد نمی‌گردد و از طرفی انحلال آندی در مرزدهانه‌ها و نواحی اطراف آن رخ می‌دهد. هم‌چنین سرعت انحلال آندی نسبت به ناحیه اول در منطقه ترانس‌پسیو بسیار بالاتر است. بنابراین، در این پتانسیل می‌توان مقدار حساس‌شدن آلیاژ را تعیین نمود و در نتیجه بین R_{ct} و DOS ارتباط مستقیمی وجود دارد. هر چه مقدار R_{ct} در این پتانسیل افزایش یابد، DOS کاهش می‌یابد. مقادیر R_{ct} نمونه‌ها در این پتانسیل در جدول ۳ آورده شده است.

هوانگ و همکارانش [۱۵] در پژوهش‌های خود نشان داده‌اند که فولاد ضدزنگ آستنیتی کار سرد شده نسبت به همان نوع فولاد با عملیات حرارتی محلول‌سازی، مقاومت به خوردگی بیش‌تری دارد. به دلیل تغییر فرم پلاستیک شدید فولاد ضدزنگ کار سرد شده در دمای پایین، دانسیته بالایی از نابجایی در داخل دانه‌های آن وجود دارد و این موضوع سبب می‌شود تا کاربرد کروم در داخل دانه و هم‌چنین مرزدهانه‌ها راسب شود. هر چه مقدار کاربرد کروم در بیش‌تری در داخل دانه راسب شود، کربن کمتری در نواحی اطراف این کاربیدها وجود خواهد داشت. در نتیجه مقدار کربن لازم برای نفوذ در نواحی اطراف مرزدهانه به شدت کاهش یافته و حساس‌شدن فولاد ضدزنگ کاهش می‌یابد. این اثر را اثر بهبود بخشی یا حساسیت‌زدایی می‌نامند [۱۵].

نتایج جدول ۳ نشان می‌دهند که نمونه حساس‌نشده، بزرگترین مقدار R_{ct} را به خود اختصاص داده است. در دمای 500°C نمونه حساس‌گردیده و در

ناحیه دوم مربوط به پتانسیل‌های ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ mV است که در منطقه میانی ترانس‌پسیو واقع شده است. نتایج حاصل از نمودار نایکوئیست در این ناحیه بیانگر ایجاد و تکمیل حلقه القایی در فرکانس‌های پایین می‌باشد (شکل ۲ (ج) و (د)). از آنجایی که در این محدوده پتانسیل، انحلال آندی لایه پسیو در مرزدهانه‌ها و نواحی اطراف آن آغاز می‌شود، ایجاد و تکمیل این حلقه القایی با انحلال مرزدهانه‌ها مرتبط است. بنابراین، انجام آزمون امپدانس در این پتانسیل می‌تواند داده‌هایی در مورد انحلال مرزدهانه‌ها و خصوصاً رفتار و درجه حساس‌شدن فولاد ضدزنگ ۳۱۶ در اختیار قرار دهد. بایستی توجه داشت که با وجود اینکه فولاد ضدزنگ مورد بررسی حساس گردیده، اما همچنان قادر به تشکیل لایه پسیو (متشکل از آهن و کروم) بر روی سطح خود می‌باشد. حساس‌شدن باعث می‌شود که لایه پسیو ناپایداری در نواحی تخلیه شده از کروم تشکیل گردد.

با افزایش پتانسیل آندی، ناحیه سوم (۱۱۰۰-۱۲۰۰ mV) ظاهر می‌شود که حاکی از جوانه‌زنی حفره در سطح آلیاژ است. یک المان واربرگ پس از حلقه القایی در نمودار نایکوئیست مربوط به این ناحیه ظاهر می‌شود (شکل ۲ (ه)، (و) و (ز)). این المان واربرگ بیانگر جوانه‌زنی و رشد حفره در سطح نمونه‌ها می‌باشد [۲۶]. مقادیر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) بسیار اندک بوده و در حدود $10-30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ است.

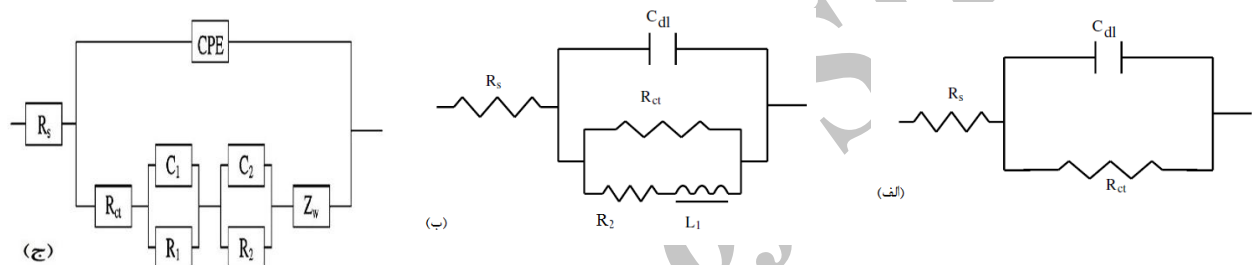
بمنظور بررسی داده‌های امپدانس، سه مدار معادل برای سه ناحیه فوق در شکل ۳ ارائه شده است.

در این مدارهای معادل، R_s برابر مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، C_{dl} ظرفیت خازن لایه دوگانه و L المان القاگر می‌باشد. در شکل ۳ (ج)، R_1 ، C_1 ، R_2 و C_2 با تشکیل حلقه القایی در فرکانس‌های متوسط مرتبط بوده و CPE المان فازی ثابت است. مقدار CPE می‌تواند به صورت $P(i\omega)^n$ بیان شود که P ظرفیت خازن، n پارامتری مرتبط با زبری سطح و وضعیت سل و ω فرکانس زاویه‌ای می‌باشد. با اعمال CPE به جای ظرفیت خازنی خالص، تطابق داده‌های EIS نسبت به نتایج تجربی بهبود می‌یابد [۲۶]. هم‌چنین، Z_w المان واربرگ در این معادل بوده و حاکی از جوانه‌زنی و رشد حفرات در سطح آلیاژ

مرزدانه خواهد بود و این موضوع سبب می‌شود تا کربن مسیر طولانی‌تری را برای تشکیل کاربید طی کند [۲۴]. در نتیجه، آلیاژ مقاومت به خوردگی خود را باز می‌یابد و در دمای 800°C بیش‌ترین مقدار بازیابی مقاومت به خوردگی ایجاد می‌شود.

بمنظور بررسی بیش‌تر رفتار این آلیاژ در پتانسیل 1050 mV و تایید نتایج حاصل از آزمون EIS، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه‌های گوناگون در این پتانسیل گرفته شد. هم‌چنین با استفاده از تصاویر میکروسکوپ نوری به بررسی رفتار آلیاژ در ناحیه سوم از منطقه ترانس‌پسیو پرداخته شده است.

دمای 600°C بیش‌ترین مقدار حساسیت را با توجه به مقدار R_{ct} داراست. در دمای 700°C نمونه مقاومت به خوردگی را اندکی باز یافته است و در دمای 800°C مقاومت به خوردگی فولاد ضدزنگ ۳۱۶ همانند نمونه بدون حساس شدن گردیده است که دلیل آن اثر بهبودبخشی می‌باشد. بدین صورت که تا دمای 600°C حداکثر مقدار کاربید کروم در نواحی اطراف مرزدانه تشکیل می‌شود، اما با افزایش دما به 700°C و دمای 800°C و به دلیل وابستگی نفوذ به دما، کاربید کروم بیش‌تری در داخل دانه و مجاورت نابجایی‌ها و عیوب تشکیل می‌شود و کربن کمتری در اختیار نواحی اطراف



شکل ۳. سه مدار معادل برای داده‌های EIS نمونه‌های مورد بررسی که در نواحی گوناگونی از منطقه ترانس‌پسیو پلاریزه شده‌اند. مدار معادل برای پلاریزاسیون نمونه‌ها در: (الف) 900 و 950 mV [۲۵]، (ب) 1000 و 1050 mV [۱۵]، (ج) 1200 mV [۱۱۰۰].

جدول ۳. مقدار R_{ct} در دمای گوناگون عملیات حرارتی برای فولاد ضدزنگ ۳۱۶

R_{ct} (ohm.cm^2)	دمای حساس شدن ($^{\circ}\text{C}$)
۱۲۲/۵	بدون حساس شدن
۸۱/۷	۵۰۰
۳۵/۹	۶۰۰
۹۹/۷	۷۰۰
۱۱۹/۸	۸۰۰

در طول مرزدانه‌ها می‌باشد. هر چه مقدار حساس شدن نمونه‌ها با توجه به مقدار R_{ct} بیش‌تر باشد، انحلال آندی در ناحیه دوم از منطقه ترانس‌پسیو باعث ایجاد شبکه پیوسته‌تری از مرزدانه‌ها می‌شود. مرزدانه‌های عریض و عمیق‌تری را می‌توان برای نمونه حساس شده در دمای 600°C مشاهده کرد که بیش‌ترین مقدار حساس شدن را به خود اختصاص داده بود. در دمای 700 و 800°C که اثر

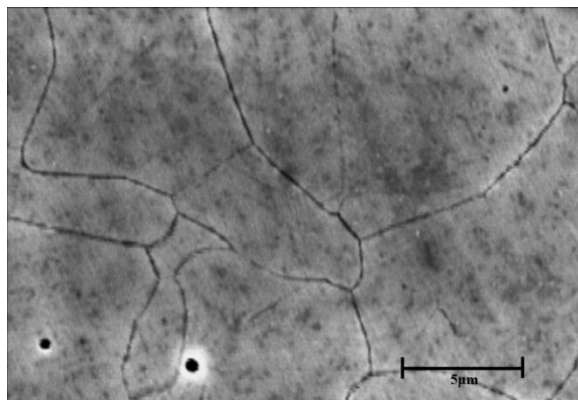
آنالیز میکروسکوپی

پس از انجام آزمون EIS در پتانسیل 1050 mV ، تمامی 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 الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۴). این تصاویر حاکی از انحلال ترجیحی

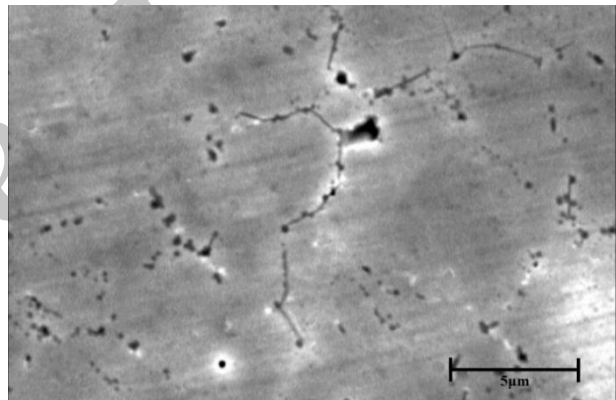
محلول‌سازی شده (آنیل) از خود نشان می‌دهد. به همین دلیل در محدوده مشخصی از پتانسیل ترانس‌پسیو در این پژوهش (ناحیه سوم، شامل المان واربرگ)، حفراتی در سطح نمونه ایجاد خواهد شد. پتانسیل مربوط به خوردگی حفراهی در فولادهای ضدزنگ، در پتانسیلی بالاتر از این ناحیه و پس از پتانسیل رویینگی ثانویه ایجاد می‌شود. تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری مؤید تشکیل حفرات در ناحیه سوم از منطقه ترانس‌پسیو به دلیل لایه پسیو معیوب بوده و وجود المان واربرگ در مدار معادل مربوط به نمودار نایکوئیست فولاد ضدزنگ ۳۱۶ را تایید می‌کند. حفرات عمیق و پراکنده‌ای به وضوح در پتانسیل 1200 mV در سطح آلیاژ ایجاد شده است.

بهبود بخشی رخ داده است، به وضوح می‌توان مشاهده کرد که خوردگی کمتری در مرزدانه‌ها بوجود آمده است. فولاد ضدزنگ ۳۱۶ در دمای 800°C مقاومت به خوردگی خود باز می‌یابد و R_{ct} آن تقریباً با نمونه بدون حساس‌شدن برابر می‌گردد. این موضوع با توجه به انحلال آندی مرزدانه‌ها در تصاویر SEM به وضوح قابل مشاهده است (شکل ۴ الف) و (ه).

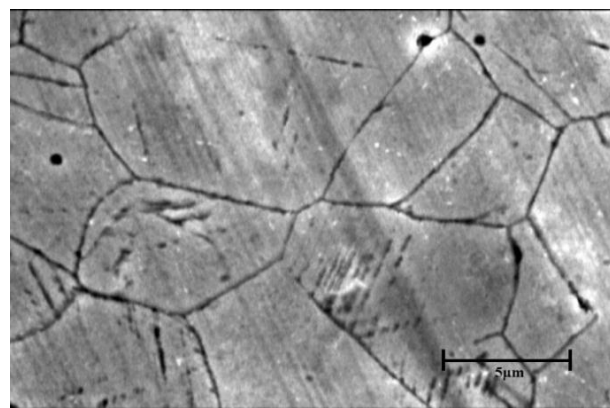
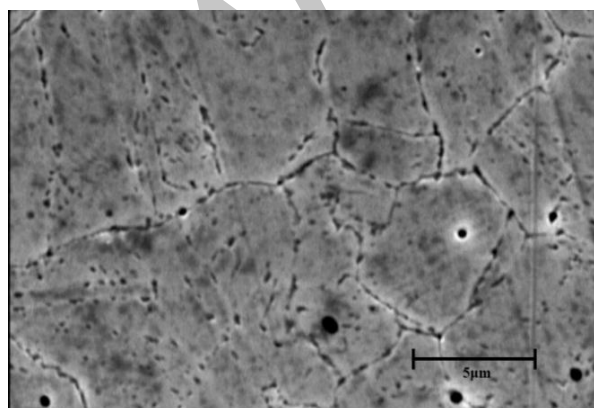
در پتانسیلی بالاتر از پتانسیل مربوط به خوردگی بین‌دانه‌ای برای فولاد ضدزنگ ۳۱۶، حفره ایجاد می‌شود. این حفرات در مناطق تخلیه شده از کروم برای فولاد حساس‌شده ایجاد می‌شوند (شکل ۵). لایه پسیو در فولاد ضدزنگ بدون محلول‌سازی از آهن و کروم تشکیل شده است و به دلیل کارسرد موجود، این لایه پسیو معیوب بوده و مقاومت به خوردگی کمتری در مقایسه با حالت

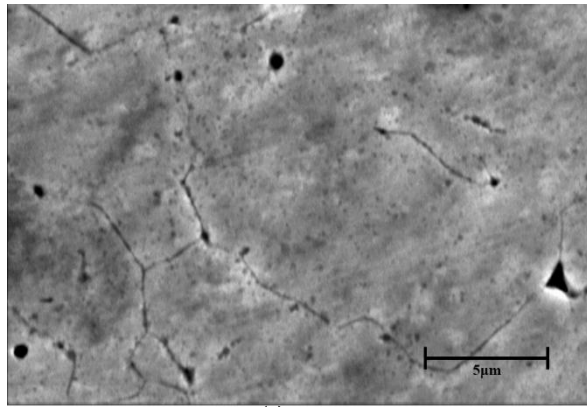


(ب)



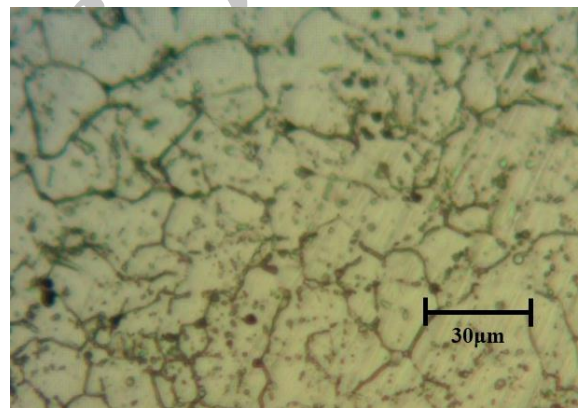
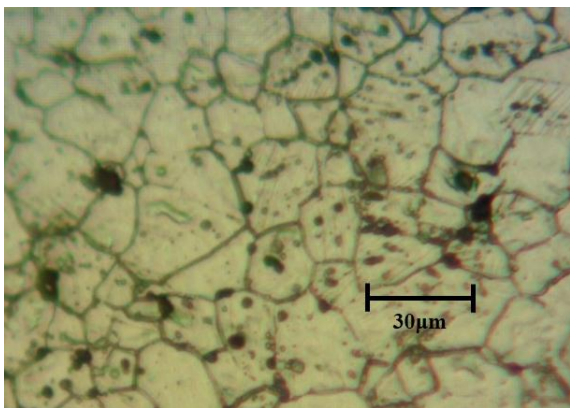
(الف)





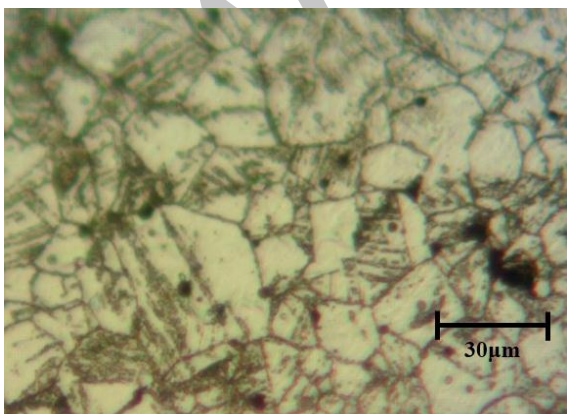
(ه)

شکل ۴. تصاویر SEM پس از انجام آزمون EIS در پتانسیل 1050 mV برای نمونه حساس شده در دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب) 500°C ، (ج) 600°C ، (د) 700°C ، (ه) 800°C .

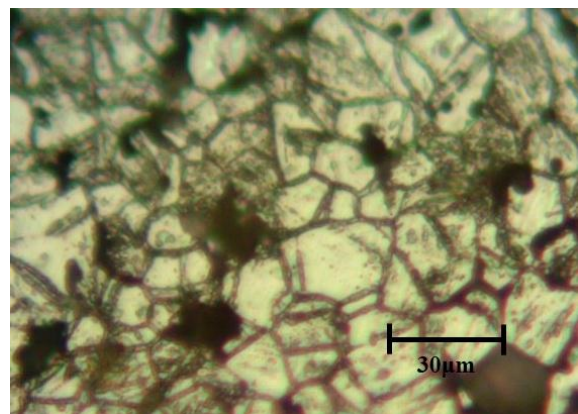


(الف)

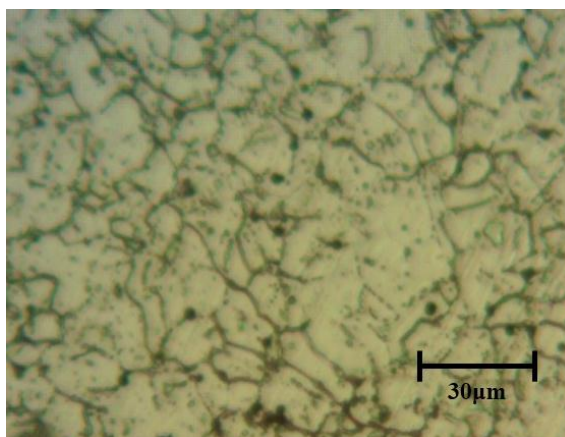
(ب)



(د)



(ج)



(ه)

شکل ۵. تصاویر میکروسکوپ نوری فولاد ضدزنگ ۳۱۶ با مقدار متفاوتی از حساس شدن در پتانسیل ۱۲۰۰ mV و دمای: (الف) بدون حساس شدن، (ب) ۵۰۰°C، (ج) ۶۰۰°C، (د) ۷۰۰°C، (ه) ۸۰۰°C.

می‌باشد. بنابراین، بیش‌ترین و کمترین مقدار حساس شدن

به ترتیب در دمای ۶۰۰ و ۸۰۰°C ایجاد می‌شود.

در این پژوهش، اثر بهبود بخشی برای فولاد ضدزنگ نورد شده مشاهده گردید. با انجام عملیات حساس شدن در دمای ۵۰۰°C نمونه حساس گردید و انجام این عملیات در دمای ۶۰۰°C باعث بیش‌ترین مقدار حساس شدن گردید. در دمای ۷۰۰°C اثر بهبود بخشی باعث بازیابی مقاومت به خوردگی فولاد ضدزنگ شد و در دمای ۸۰۰°C مقاومت به خوردگی آلیاژ همانند نمونه بدون حساس شدن گردید. تصاویر SEM و میکروسکوپ نوری نیز مؤید این نتایج بودند.

References

1. M.K. Lei and X.M. Zhu, "In vitro corrosion resistance of plasma source ion nitride austenitic stainless steels", *Biomaterials*, vol 22, pp. 641-647, 2001.
2. M.E. Chabica, D.L. Williamson, R. Wei and P.J. Wilbur, "Microstructure and corrosion of nitrogen implanted AISI 304 stainless steel", *Surf. Coat. Technol.*, vol 51, pp. 24-29, 1992.
3. A.A. Abduluyahed, K. RozÇniatowski, K.J. Kurzydowski, "Free surface contribution to sensitization of an austenitic stainless steel", *Journal of Materials Processing Technology*, vol 109, pp. 2-8, 2001.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به دلیل اهمیت فولاد ضدزنگ ۳۱۶ و هم‌چنین مقاومت به خوردگی حفره‌ای بیش‌تر آن در مقایسه با نوع ۳۰۴، مقدار حساس شدن با استفاده از EIS بررسی گردید. محلول استاندارد با توجه به ASTM 108 G تعیین گردید. آزمون‌های DLEPR و پلاریزاسیون آندی در محلول $0/5 M H_2SO_4 + 0/01 M KSCN$ صورت پذیرفتند، که نتایج حاصل از آن قادر به تعیین دقیق مقدار حساس شدن هر یک نمونه‌ها نبود. بمنظور تعیین دقیق مقدار حساس شدن، EIS در پتانسیل‌های گوناگونی از منطقه ترانس‌پسیو انجام شد و نواحی انحلال آندی لایه پسیو، انحلال آندی مرزخانه‌ها و حفره‌دار شدن مشخص گردید. با پلاریزاسیون این فولاد ضدزنگ در پتانسیل مربوط به ناحیه انحلال آندی مرزخانه‌ها، مقدار حساس شدن هر یک از نمونه‌ها با استفاده از مقدار R_{ct} آلیاژ در این ناحیه تعیین گردید. هر چه مقدار R_{ct} آلیاژ در پتانسیل ۱۰۵۰ mV از این ناحیه بیش‌تر باشد، مقدار حساس شدن آن کمتر است. مقدار R_{ct} برای نمونه بدون عملیات حرارتی و حساس شده در دمای ۸۰۰°C تقریباً یکسان بوده و برابر $120 \Omega \cdot cm^2$ است. این مقدار برای نمونه حساس شده در دمای ۶۰۰°C برابر $35/9 \Omega \cdot cm^2$

- Stainless Steel”, Corrosion-NACE, vol.43(10), pp. 624-631, 1987.
14. S. Chen, H. Huang, C. Liu, Y. Pan, “Technique for Detecting Sensitization in Austenitic Stainless Steel”, Corrosion, vol.48(7), pp. 594-598. 1992.
 15. C. Huang, Y.Z. Chang, S.C. Chen, “The electrochemical behavior of austenitic stainless steel with different degrees of sensitization in the transpassive potential region in 1 M H₂SO₄ containing chloride”, Corrosion Science, vol 46, pp. 1501-1513, 2004.
 16. S. Magaino, M. Matlosz, D. Landolt, “An Impedance Study of Stainless Steel Electropolishing”, J. Electrochem. Soc., vol 140(5), pp. 1365-1373, 1993.
 17. I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, “A model of the anodic behaviour of iron in sulphuric acid medium”, Electrochim. Acta, vol 20(11), pp. 913-916, 1975.
 18. M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, “Closure to “Discussion of Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance I. Experimental Results and Reaction Model”, J. Electrochem. Soc., vol 128(2), pp. 257-266, 1981.
 19. S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, G. Amarendra, Baldev Raj, “Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels”, Corros. Sci., vol 51(2), pp. 322-329, 2009.
 20. P. de Lima-Neto, J.P. Farias, L.F.G. Herculano, H.C. de Miranda, W.S. Araújo, J.-B. Jorcin, N. Pébère, “Determination of the sensitized zone extension in welded AISI 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques”, Corros. Sci., vol.50(4), pp. 1149-1155, 2008.
 21. J.J. de Damborenea and A. Conde, “Intergranular corrosion of 8090 Al-Li: interpretation by electrochemical impedance spectroscopy”, Br. Corros. J., vol.35(1), pp. 48-53, 2000.
 22. ASTM G108-94: “Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steel”. Annual Book of ASTM Standards 2001, Section 3: Metals Test Methods and Analytical Procedures,
 4. E. Garfias García, F. A. Colin Paniagua, H. Herrera- Hernández, J.M. Juárez García, M. E. Palomar Pardavé, M. A. Romero Romo, “Electrochemical and Microscopy Study of Localized Corrosion on a Sensitized Stainless Steel AISI 304”, ECS Transactions, vol 29 (1), pp. 93-102, 2010.
 5. R.L. Cowan II and C.S. Tedman, “Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys”, Jr. Adv. Corros. Sci. Technol., vol.3, pp. 293, 1973.
 6. S.S.M. Tavares, P. de Lima-Neto, M.P.C. Fonseca, A. Maia, “Influence of the starting condition on the kinetics of sensitization and loss of toughness in an AISI 304 steel”, J. Mater. Sci., vol.38(17), pp. 3527-3533, 2003.
 7. A.S. Lima, A.M. Nascimento, H.F.G. Abreu, P. de Lima-Neto, “Sensitization evaluation of the austenitic stainless steel AISI 304L, 316L, 321 and 347”, J. Mater. Sci., vol 40, pp. 139-144, 2005.
 8. S.S.M. Tavares, V.F. Terra, P. de Lima-Neto, D.E. Matos, “Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550°C) using DLEPR tests”, J. Mater. Sci, vol 40, pp. 4025-4028, 2005
 9. J.A. Souza, H.F.G. Abreu, A.M. Nascimento, J.A.C. de Paiva, P. de Lima-Neto, S.S.M. Tavares, “Effects of low-temperature aging on AISI 444 steel”, J. Mater. Eng. Perform., vol.14(2), pp. 367-372. 2005.
 10. K. Osozawa, K. Bohnenkamp, H.J. Engel, “Potentiostatic study on the intergranular corrosion of an austenitic chromium-nickel stainless steel”, Corros. Sci., vol.6(2), pp. 421-433, 1966.
 11. R.N. Younger, R.G. Baker, R. Littlewood, Corros. Sci. “The relationship between microstructure and intercrystalline corrosion in an 18Cr12Ni1Nb austenitic steel”, vol.2(2), pp. 157-160, 1962.
 12. P. Chung and Z. Szklarska-Smialowska, “The Effect of Heat Treatment on the Degree of Sensitization of Type 304 Stainless Steel”, Corrosion, vol.37(1), pp. 39-50. 1981
 13. A. Bose and P.K. De, “An EPR Study on the Influence of Prior Cold Work on the Degree of Sensitization of AISI 304

- Materials Transactions A, vol. 34, pp. 2441-2447, 2003.
25. A. Fattah-alhosseini, S. Taheri Shoja, B. Heydari Zebardast, P. Mohamdian Samim, "An Electrochemical Impedance Spectropic Study of The Passive State on AISI 304 Stainless Steel" International Journal Of Electrochemistry, vol. 1, pp. 1-8, 2011.
- 26.26. J.L. Polo, E. Cano, J.M. Bastidas, "An Impedance Study on the Influence of Molybdenum in Stainless Steel Pitting Corrosion" Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 537, pp. 183-187, 2002.
- Volume 03.02: Wear and Erosion; Metal Corrosion.
23. A. Arutunow, K. Darowicki, A. Zielin'ski, "Atomic force microscopy based approach to local impedance measurements of grain interiors and grain boundaries of sensitized AISI 304 stainless steel", Electrochim. Acta., vol 56, pp. 2372-2377, 2011.
24. I. Raghuvir Singh, A. Chatteraj, B. Kumar, P.K. Ravikumar, "The effects of cold working on sensitization and intergranular corrosion behavior of AISI 304 stainless steel", Metallurgical and

Archive of SID