

## خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن دیوپلکس در محلول حاوی یون‌های کلراید و بروماید\*

مریم‌السادات مرعشی<sup>(۱)</sup>مریم عباسی<sup>(۲)</sup>محمدهادی مویلد<sup>(۳)</sup>

**چکیده** امروزه فولادهای زنگ نزن دیوپلکس کاربرد وسیعی در محیط‌های خورنده طبیعی از جمله آب دریا پیدا کرده اند. آب دریا افزون بر پیچیدگی‌های بیولوژیکی، به خاطر دار بودن یون‌های مهاجم کلراید و بروماید باعث وقوع خوردگی موضعی در فولادهای زنگ نزن می‌شود. در این تحقیق خوردگی حفره ای فولادهای زنگ نزن دیوپلکس در حضور یون‌های یاد شده به منظور بررسی تأثیر همزمان این یون‌ها مد نظر بوده است. آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت در پتانسیل‌های آنودی 150، 300 و 450 mV نسبت به الکتروود مرجع کالومل در محلول‌های 0.01، 0.1 و 1 مولار NaCl و همچنین، محلول‌های با غلظت یکسان از مجموع یون‌های کلراید و بروماید (Cl<sup>-</sup>+ Br<sup>-</sup>) در مقایسه با محلول‌های تنها حاوی یون کلراید به منظور تأثیر همزمان این یون‌ها بر خوردگی حفره ای این فولاد در دماهای 25 و 45°C انجام پذیرفته است. نتایج نشان می‌دهد که حضور یون بروماید در کنار یون کلراید تأثیر مخرب بر خوردگی حفره ای در مقایسه با محلول تنها حاوی یون کلراید دارد. این تأثیر منفی در افزایش اندازه و طول عمر حفره‌های ناپایدار و کاهش پتانسیل حفره دار شدن فولاد دیده شده است. بررسی مورفولوژی حفره‌های ناپایدار و پایدار با میکروسکوپ الکترونی روبشی در محلول حاوی یون بروماید تأییدی بر اثر تخریبی یون بروماید در مقایسه با یون کلراید بر خوردگی حفره ای این فولادها را نشان می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی** خوردگی حفره ای، یون بروماید، یون کلراید، فولاد زنگ نزن دیوپلکس.

### Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel in Chloride and Bromide Ions Containing Solution

M. Marashi

M. Abbasi

M. H. Moayed

**Abstract** Nowadays Duplex stainless steels are widely used in natural corrosive environment such as sea water. Beside biological complexity of this environment, stainless steels alloy suffer from localized corrosion in sea water due to the presence of chloride and bromide aggressive ions. Pitting corrosion of a Duplex stainless steel at the presence of halide ions specially chloride and bromide has been investigated. Potentiodynamic polarization and potentiostatic polarization at applied anodic potentials (150, 300 and 450 mV) in 0.01, 0.1, 1 M NaCl and also constant concentrations of both Cl<sup>-</sup>+Br<sup>-</sup> ions at 25 and 45°C were studied. The results revealed that presence of bromide and chloride ions have a detrimental effects on pitting corrosion. These detrimental effects were appeared in increase on magnitude and lifetime of metastable pitting transients and also lowering pitting potential of the alloy. Morphological observation of metastable and stable pits by Scanning Electron Microscopy (SEM) in bromide containing solution proved the detrimental effect of these ions on pitting corrosion of duplex stainless steels.

**Key Word** Pitting corrosion, Bromide ion, Chloride ion, Duplex stainless steel.

\* نسخه اولیه مقاله در تاریخ ۸۵/۸/۱۳ و نسخه نهایی آن در تاریخ ۸۶/۸/۱۲ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) دانش آموخته کارشناسی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) دانش آموخته کارشناسی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

### مقدمه

خوردگی حفره ای یکی از مخرب ترین انواع خوردگی است که اغلب سریع و غافلگیرانه عمل می‌کند. این نوع خوردگی در فولادهای زنگ نزن در اثر حمله موضعی به نواحی انتخابی سطح، ترجیحاً محل آخال‌های سولفیدی و یا اکسیدی، اتفاق می‌افتد [1,2]. امروزه ارائه فولادهای زنگ نزن مقاوم به خوردگی حفره ای که عموماً دارای مقادیر معتدله‌ای عناصر آلیاژی مفید از جمله کروم، مولیبدن و نیتروژن می‌باشند، تحول عمده ای در ساخت و تولید محصولات مهندسی مقاوم به این نوع خوردگی را فراهم ساخته است. فولادهای زنگ نزن دیوپلکس را می‌توان در زمره این مواد مهندسی قرار داد. این گونه فولادها دارای ساختار دو فازی فریت و آستنیت می‌باشند. هر دو فاز دارای خاصیت زنگ نرنی بوده و به عبارتی حد اقل 12% وزنی کروم را در حالت محلول دارا می‌باشند. مقاومت به خوردگی موضعی (شامل خوردگی حفره ای) این فولادها بالاتر از انواع دیگر فولادهای زنگ نزن آستنیتی و فریتی است. علاوه بر مقاومت عالی به خوردگی موضعی، خواص مکانیکی بالا، قابلیت کار مکانیکی گرم و از طرفی قابلیت جوشکاری بهتر این فولادها، آنها را در زمره اول ساخت ساختارهای مهندسی قرار داده شده در محیط‌های خورنده طبیعی از جمله اتمسفر دریایی، در مقایسه با دیگر فولادهای زنگ نزن، قرار داده است [3].

یکی از روش‌های معمول طبقه بندی فولادهای زنگ نزن از نقطه نظر حساسیت به خوردگی حفره ای استفاده از عدد مقاومت به خوردگی حفره ای (Pitting Resistance Number) می‌باشد. مقدار این عدد به گونه ای تابع درصد مهمترین عناصر آلیاژی مفید مثل کروم، مولیبدن و نیتروژن در این فولادها است. این عدد PRN به صورت زیر تعریف می‌گردد.

$$PRN = \%Cr + 3.3\%Mo + 16\%N \quad (1)$$

اگر چه رابطه بالا شکل ساده تر روابط ارائه شده برای این عدد می‌باشد اما این رابطه به طور وسیعی مورد استفاده کاربران این گونه فولادها قرار می‌گیرد. تحقیقات زیادی برای ارائه ضریب متناسب هر عنصر آلیاژی در رابطه بالا صورت گرفته است. از جمله برناردسون [4] با مشاهده تأثیر فوق العاده مثبت عنصر آلیاژی نیتروژن در افزایش مقاومت به خوردگی حفره‌ای فولادهای زنگ دیوپلکس در مقایسه با فولادهای آستنیتی پیشنهاد ضریب ۳۰ به جای ۱۶ را برای این فولادها مطرح کرد. محاسبات ترمودینامیکی برای پیدا کردن ارتباط بین هر فاز از نقطه نظر ترکیب شیمیایی با عدد PRN انجام شده است. نتایج این تحقیقات بیانگر پایتتر بودن مقاومت به خوردگی حفره ای فاز آستنیت در مقایسه با فریت در این فولادها می‌باشد. دلیل ارائه شده توزیع بیشتر عناصر آلیاژی مفید در فاز فریت (از جمله انحلال بیشتر کروم و مولیبدن در این فاز)، در مقایسه با فاز آستنیت که تنها قادر به انحلال مقادیر بیشتری از نیتروژن است، می‌باشد. به عبارتی با توجه به ترکیب شیمیایی هر فاز در فولاد دیوپلکس، فریت عدد PRN بالاتری در مقایسه با آستنیت خواهد داشت. از طرفی نقش درصد حجمی هر کدام از این دو فاز در خوردگی حفره ای توسط گوها، کومبراد و سریدار [5,6,7] نشان می‌دهد که چگونه اضافه کردن عناصر آلیاژی مؤثر در عدد PRN منجر به تغییر در نسبت هر کدام از فازها در مورفولوژی نهایی و در نتیجه در مقاومت به خوردگی در این فولادها خواهد داشت. بررسی ترکیب شیمیایی فولادهای دیوپلکس نشان می‌دهد که این فولادها عموماً حاوی ۱۷ تا ۳۰ درصد وزنی کروم و ۳ تا ۱۳ درصد وزنی نیکل می‌باشند. درصد وزنی کربن در این فولادها کمتر از ۰/۰۸ درصد است ولی گاهی برای افزایش استحکام کششی، برخی از آنها دارای تا ۰/۰۳٪ وزنی کربن می‌باشند. از طرفی این

سرریز مناطق نواحی مرز دانه در اثر پلاریزاسیون در محلول حاوی یون بروماید را به نرخ بالاتر انحلال اتم‌های مولیبدن، به خاطر تأثیر مخرب یون بروماید در مقایسه با یون کلراید، نسبت دادند [13].

هدف از تحقیق حاضر بررسی تأثیر همزمان یون‌های کلراید و بروماید بر خوردگی حفره‌ای فولاد تجاری زنگ نزن دیوپلکس با هدف ارزیابی تأثیر محیط دریایی بر خوردگی این فولادها است. برای این منظور آزمون‌های متعددی در غلظت‌های مختلف از یون کلراید انجام شد و با نتایج آزمون‌های مشابه همین فولاد در محلول‌های حاوی غلظت مساوی از یون‌های کلراید و بروماید، اما متناسب با غلظت یون کلراید محلول‌های تنها حاوی یون کلراید، مقایسه گردید. بدین گونه تأثیر اختلاف غلظت یون‌های مهاجم هالید از بین رفته و تنها جایگزین شدن غلظت مشخصی از یون‌های کلراید توسط یون‌های بروماید مورد ارزیابی و کنکاش قرار گرفت.

### روش انجام آزمایش‌ها

الف) آماده سازی نمونه‌ها: نمونه‌ها از فولاد تجاری دیوپلکس به دو صورت تهیه شدند. برای آزمون‌های اندازه‌گیری پتانسیل حفره‌دار شدن و به منظور جلوگیری از وقوع خوردگی شیاری بجای خوردگی حفره‌ای، نمونه‌ها به صورت الکتروود میله‌ای با قطر ۵ mm تهیه شدند. نمونه‌ها پس از تراشکاری به شکل نهایی، از یک انتها به داخل محلول فرو برده شده و به طرف دیگر آنها برای برقراری اتصال الکتریکی سیم مسی وصل شده است. سطح وارد شده در هر آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در حدود ۴/۵ تا ۵ سانتیمتر مربع بوده است. انتخاب سطح وسیع باعث به حداقل رساندن احتمال عدم وجود نقاط شروع خوردگی حفره‌ای که همان آخال‌های سطحی می‌باشند،

فولادها حاوی ۰/۵ تا ۲٪ وزنی منگنز و همچنین مقادیری سیلیسیم نیز می‌باشند. نتایج محققان بیانگر این است که اضافه کردن مولیبدن نتایج بسیار پرثمری در افزایش مقاومت به خوردگی موضعی، این فولادها داشته است [8]. از طرفی اضافه کردن مس نیز کمک به افزایش قابلیت عملیات حرارتی و همچنین بهبود مقاومت به خوردگی حفره‌ای در آنها می‌شود [9].

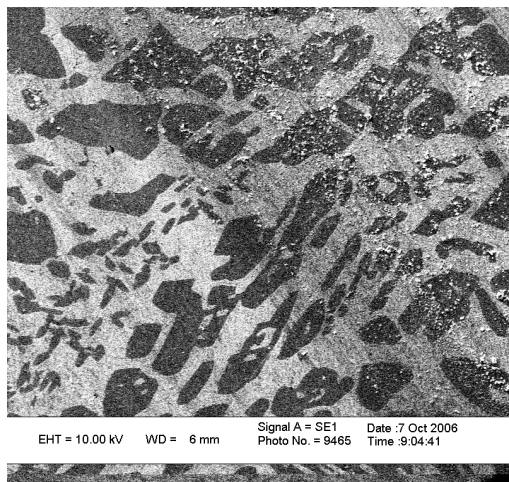
تحقیقات گسترده‌ای در خصوص تأثیر یون کلراید بر خوردگی حفره‌ای فولادهای زنگ نزن دیوپلکس انجام شده است [10,11] ولی در مورد تأثیر دیگر یون‌های هالید مثل یون بروماید تحقیقات به اندازه تأثیر یون کلراید انجام نشده است. از آنجا که این فولادها به طور وسیعی در اتمسفرهای دریایی مورد استفاده قرار می‌گیرند و با توجه به وجود هر دو نوع یون هالید در آب دریا، تأثیر همزمان هر دو یون در خوردگی حفره‌ای مورد توجه محققان قرار گرفته است [12,13]. کانکو و آیزاک تأثیر مخرب یون بروماید را با تحقیق عمیق بر روی تعدادی از فولادهای زنگ نزن آستنیتی و فریتی حاوی مولیبدن، با امکان ساخت کمپلکس بین یون‌های بروماید و اتم‌های مولیبدن، غنی شدن در سطح حفره و بالطبع افزایش نرخ انحلال در حفره در مقایسه با یون کلراید، مرتبط دانسته‌اند [12]. در خصوص تأثیر مخرب یون بروماید در از بین بردن خواص مفید مولیبدن در فولادهای زنگ نزن دیوپلکس، آگیولار و نیومن نیز این موضوع را مورد تأیید قرار داده‌اند. آنها با انجام عملیات حرارتی حساس سازی به منظور رسوب فازهای ثانویه، فولاد زنگ نزن دیوپلکس را در محدوده دمایی ۶۷۵ تا ۸۲۵°C قرار دادند و سپس آزمون‌هایی الکتروشیمیایی بر اساس اعمال جریان گالوانواستاتیک ضعیف در محلول‌های حاوی یون کلراید و بروماید طراحی نمودند. بررسی آنها به کسب نتایج چشمگیرتری در محلول حاوی یون بروماید، در مقایسه با یون کلراید، بخصوص در نشان دادن منطقه خالی از اتم‌های کروم، منجر شد. آنها فعال شدن

و الکتروود خنثی از سیم پلاتین با سطح  $2 \text{ cm}^2$  مورد استفاده قرار گرفته شده است. در نتایج تمامی پتانسیل‌های ارائه شده از الکتروود کاری نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع گزارش شده است. دو نوع آزمون الکتروشیمی شامل آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر و ثابت برای بررسی خوردگی حفره‌ای نمونه‌ها به کار گرفته شده است. در آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر ابتدا پس از چند دقیقه قرار دادن الکتروود کاری در محلول، برای پایدار شدن پتانسیل خوردگی، الکتروود از  $100 \text{ mV}$  منطقه کاتدی با سرعت  $1 \text{ mV/s}$  به سمت منطقه آندی پلاریزه شده تا بدین صورت پتانسیل خوردگی داینامیک (پتانسیل متناسب با شدت جریان خالص صفر) در دیگرام پدیدار گردد. پتانسیل متناسب با شدت جریان  $100 \mu\text{A/cm}^2$ ، پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شده است [16-17]. بدین صورت می‌توان با مقایسه پتانسیل حفره‌دار شدن، تأثیر غلظت یون کلراید و همزمان یون‌های کلراید و بروماید را مقایسه کرد. از طرفی به منظور بررسی تأثیر هر کدام از یون‌ها و غلظت آنها بر وقوع حفره‌های ناپایدار، آزمون‌های متعدد پلاریزاسون با پتانسیل ثابت انجام شد. پتانسیل اعمالی با مشاهده مناطق روینگی از دیگرام‌های  $E-\log i$  به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر به الکتروود کاری نسبت به الکتروود مرجع اعمال و شدت جریان برای بازه زمانی مشخصی ثبت گردید. برای بررسی مورفولوژی حفره‌های پایدار پتانسیل ثابت آندی  $700 \text{ mV}$  در محلول حاوی یون بروماید به الکتروود کاری اعمال و با ثبت تغییرات شدت جریان و اطمینان از وقوع حفره‌های پایدار، مورفولوژی آنها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد تجزیه و

می‌گردد و نتایج با قابلیت تکرار پذیری بیشتری را محقق می‌سازد. به منظور ثبت نوسانات شدت جریان آندی ناشی از تشکیل حفره‌های ناپایدار در آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت، نمونه‌هایی با سطح  $0.36$  سانتیمتر مربع از فولاد بریده شد. نمونه‌ها قبل از مانع سرد در رزین به مدت نیم ساعت در محلول اسید نیتریک  $40\%$  در دمای  $45^\circ\text{C}$  پیش پسیو شدند تا احتمال وقوع خوردگی شیاری در فصل مشترک رزین و نمونه به حداقل رسانده شود [14]. همین نمونه‌ها پس از آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت برای بررسی مورفولوژی حفره‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. به منظور بررسی مورفولوژی آلیاژ، نمونه‌ها در محلول  $0.2\%$  حجمی از اسید کلریدریک اچ شدند [15].

ب) آماده سازی محلول: برای بررسی تأثیر غلظت یون‌های مهاجم کلراید و بروماید آزمون‌ها در محلول‌هایی با غلظت ثابت  $0.01$ ،  $0.1$  و  $1$  مولار از این یون‌ها با به کارگیری نمکهای سدیم کلراید و سدیم بروماید تهیه شدند. در هر محلول حاوی یون‌های کلراید و بروماید غلظت یون‌ها با یکدیگر برابر انتخاب شده است. برای هر دو الی سه آزمون  $500 \text{ ml}$  با توجه به نوع آزمایش از محلول تازه تهیه شده مورد استفاده قرار گرفته است.

ج) آزمون‌ها: در این تحقیق آزمون‌های خوردگی بر اساس سه الکتروود بنا شده و اندازه‌گیری‌ها توسط دستگاه پتانسیواستات ACM Instrument انجام شده است. الکتروود کاری پس از سمباده کاری تر تا سمباده  $1200$  اعمال و قبل از فرو بردن در محلول ابتدا با استن چربی زدایی و سپس با آب مقطر شستشو شده اند. الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فولاد دیوپلکس مورد بررسی

به کارگیری پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر یکی از رایجترین انواع بررسی خوردگی موضعی، از جمله خوردگی حفره ای فولادهای زنگ نزن و دیگر آلیاژهای با قابلیت روینگی، می باشد. در این روش با به کارگیری راهکاری مناسب از جمله استفاده از الکتروود میله ای با از بین بردن احتمال وقوع خوردگی شیاری، با آندی پلاریزه نمودن الکتروود کاری می توان در منطقه آندی وقوع خوردگی حفره ای را با افزایش شدید و ناگهانی شدت جریان در منطقه روینگی مشاهده کرد. معمولاً پتانسیل حفره دار شدن را پتانسیل شدت جریان  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  می نامند [16-17]. شکل (۲) تغییرات E-logi را برای فولاد مورد آزمون در غلظت های مختلف از یون کلر در دمای  $25^\circ\text{C}$  نشان می دهد. همین تغییرات در شکل (۳) برای محلول حاوی یون کلراید و بروماید اما با غلظت برابر با محلول حاوی تنها یون کلراید برای همین دما نشان داده شده است. فولاد در محلول حاوی یون کلراید رفتار کاملاً روین را تا قبل از فراروینگی نشان می دهد. با توجه به pH خنثی محیط و

تحلیل قرار گرفت.

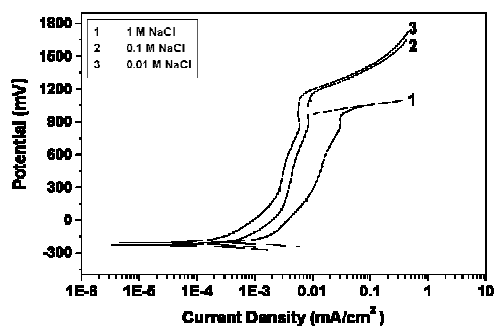
### بررسی و تحلیل نتایج

جدول (۱) نتیجه آزمون کوانتومتری عناصر اصلی سازنده فولاد را نشان می دهد. با بررسی ترکیب شیمیایی فولاد یاد شده، با توجه به عدم وجود نیتروژن از یک طرف و مقادیر کروم، مولیبدن و نیکل از طرف دیگر، می توان آن را در زمره فولادهای دیوپلکس متوسط آلیاژ (Medium Alloyed) قرار داد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن مورد تحقیق

عناصر اصلی تشکیل دهنده آلیاژ (درصد وزنی)							
Fe	C	Si	Mn	Mo	Ni	Cr	Cu
Balance	0.016	0.52	1.66	3.32	5.8	24.36	0.1

در این فولادها درصد وزنی و یا حجمی فازهای فریت و آستنیت به طور مستقیم به ترکیب شیمیایی مرتبط می گردد. به عبارتی درصد وزنی عناصر پایدار کننده فریت (مانند مولیبدن، کروم و سیلیسیم) و عناصر پایدار کننده آستنیت (مانند نیکل و مس) تعیین کننده درصد وزنی و در نتیجه درصد حجمی هر کدام از فازها می باشد. با توجه به نقش مستقیم عناصر پایدار کننده فاز فریت و عناصر پایدار کننده فاز آستنیت، بدون محاسبه دقیق نیکل و کروم معادل ( $\text{Ni}_{\text{eq}}, \text{Cr}_{\text{eq}}$ ) و دسترسی به دیاگرام تعادلی  $\text{Fe-Cr}_{\text{eq}}-\text{Ni}_{\text{eq}}$  نمی توان درصد وزنی فازها را تخمین زد. اما با به کارگیری دیاگرام فازی Cr-Ni-68Fe و نیز قانون اهرم، یک ساختار حاوی در حدود 55% از فاز فریت و 45% از فاز آستنیت را می توان انتظار داشت [18]. مورفولوژی این فولاد پس از اچ در تصویر الکترون روبشی شکل (۱) دیده می شود. در زمینه فریتی (فاز روشن به هم پیوسته) دانه های آستنیت قرار گرفته اند. اندازه این دانه ها از چند میکرون تا بیشتر از سی میکرون متغیر می باشد.



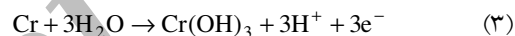
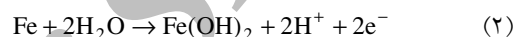
شکل ۲ نمودار E-log i فولاد زنگ نزن دیوپلکس در محلول حاوی غلظت‌های مختلف از یون کلراید در دمای 25°C با سرعت روبش پتانسیل 1mV/s

بررسی پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در محلول حاوی یون‌های کلراید و بروماید با نسبت‌های مساوی در غلظت‌های مختلف در شکل (۳) نشان داده شده است. در غلظت‌های 0.01 و 0.1 مولار از این یون‌ها پسیوتی فولاد در اثر فرایند فراروینگی بدون وقوع خوردگی به پایان می‌رسد. اما هنگامی که غلظت یون‌های مهاجم به 1 مولار افزایش می‌یابد قبل از رسیدن پتانسیل به پتانسیل فراروینگی، خوردگی حفره‌ای در پتانسیل نزدیک به 600 mV به وقوع می‌پیوندد. در خصوص خوردگی حفره‌ای نکته‌ای که بایستی در نظر باشد، امکان وقوع خوردگی حفره‌ای در حالت طبیعی و هنگامی که آلیاژ در محلول حاوی یون مهاجم بدون اعمال پلاریزاسیون یا اعمال پتانسیل خارجی قرار می‌گیرد، است. شرط وقوع خوردگی حفره‌ای برقراری رابطه زیر می‌باشد:

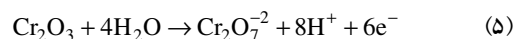
$$E_{\text{Corr}} > E_{\text{Pit}} \quad (۶)$$

در این رابطه  $E_{\text{Pit}}$  و  $E_{\text{Corr}}$  به ترتیب پتانسیل‌های خوردگی و حفره دار شدن می‌باشند. چنین شرایطی را می‌توان برای خوردگی فراروینگی نیز نوشت. به عبارتی شرط وقوع انحلال فراروینگی در حالت طبیعی

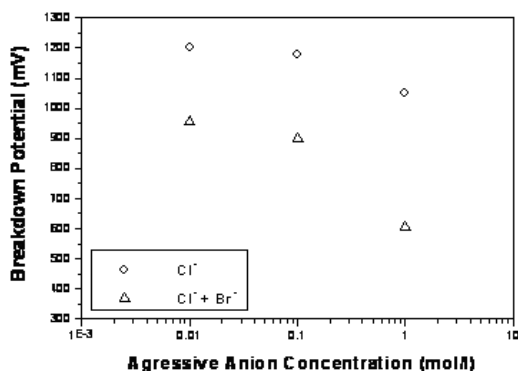
از طرفی عناصر آلیاژی موجود در فولاد براحتی نمی‌توان احتمال عدم مشارکت هیدرواکسید یا اکسید آهن را در روین شدن از نظر دور داشت. اگرچه نقش مهم کروم در برقراری روینگی را نمی‌توان انکار و یا غیر مهم دانست. طبیعی است با توجه به دیگرام‌های پوربه کروم و آهن در محیط‌های آبی می‌توان واکنشهای زیر را برای واکنشهای آندی و کاتدی در نظر گرفت. بر اساس تئوری پتانسیل مخلوط پتانسیل خوردگی در محدوده بین پتانسیل تعادلی برگشت پذیر جمع جبری واکنشهای آندی و واکنش کاتدی قرار می‌گیرد.



به منظور حصول اطمینان از نوع افزایش جریان در پتانسیل ۱۰۵۰ mV مربوط به دیگرام E-log i در محلول 1M NaCl که ناشی از خوردگی حفره‌ای و یا ناشی از واکنش فراروینگی است، برگشت پتانسیل از شدت جریان ۳۰۰  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  در فرایند پلاریزاسیون انجام شده و با توجه به انطباق شدت جریان رفت و برگشت در این محدوده از دیگرام می‌تواند تأییدی بر عدم وقوع خوردگی حفره‌ای باشد. تنها وقوع فرایند فراروینگی ناشی از انحلال کروم سه ظرفیتی به صورت کرومات (کروم شش ظرفیتی) را می‌توان بر اساس واکنش الکتروشیمیایی زیر دانست.



حاوی ۰/۵ M از یون‌های کلراید و بروماید (مجموع غلظت یون‌ها برابر با ۱ مولار) را ادعا نمود.



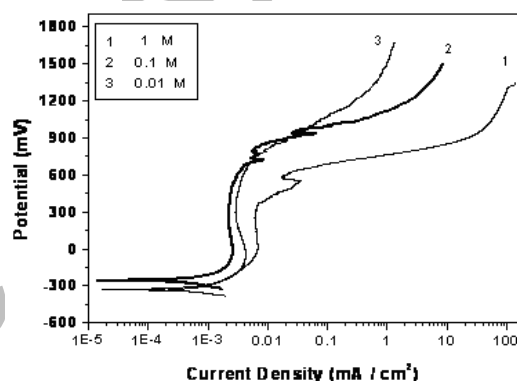
شکل ۴ تغییرات پتانسیل تخریب رویینگی بر حسب غلظت یون‌های هالید منتج از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در دمای ۲۵°C

آب دریا افزون بر در بر داشتن یون‌های کلراید و بروماید، بنا به منطقه جغرافیایی و عمق آن، می‌تواند گرادیان دمایی متفاوتی داشته باشد. این آب در مناطق حاره از جمله خلیج فارس، در ایام گرم سال دمایی در محدوده ۴۰ تا ۴۵°C دارد بررسی خوردگی حفره‌ای این فولاد در دمای ۴۵°C در غلظت‌های مختلف از یون کلراید و مخلوطی از یون‌های کلراید و بروماید در شکل‌های (۵) و (۶) آورده شده است. وقوع نوسانات شدت جریان در منطقه رویینگی، بخصوص در غلظت‌های ۰/۱ و ۱ مولار از یون کلراید، نشان دهنده افزایش پتانسیل محیط برای وقوع خوردگی حفره‌ای است. با توجه به وجود غلظت نسبتاً بالای عناصر آلیاژی مفید از جمله کروم و مولیبدن در این فولاد، هیچگونه خوردگی حفره‌ای (یعنی جوانه زنی و رشد حفره‌های پایدار) در پتانسیل حفره دار شدن به وقوع نپیوسته و این فولاد در این دما تنها خوردگی فرارویینگی را در پتانسیل‌های کاملاً آندی تجربه می‌کند. با جایگزین شدن یون‌های بروماید بجای غلظت

(بدون آندی پلاریزه نمودن آلیاژ با اعمال پتانسیل از منبع خارجی) به صورت زیر می‌باشد.

$$E_{\text{Corr}} > E_{\text{Tr}} \quad (7)$$

که در رابطه بالا  $E_{\text{Tr}}$  پتانسیل فرارویینگی می‌باشد. با توجه به شکل‌های (۱) و (۲) می‌توان انتظار داشت احتمال وقوع خوردگی حفره‌ای در محلول حاوی ۱ مولار از یون‌های کلراید و بروماید با رسیدن پتانسیل خوردگی به این پتانسیل، با توجه به درجه اکسیداسیون محلول، بر قرار می‌گردد.



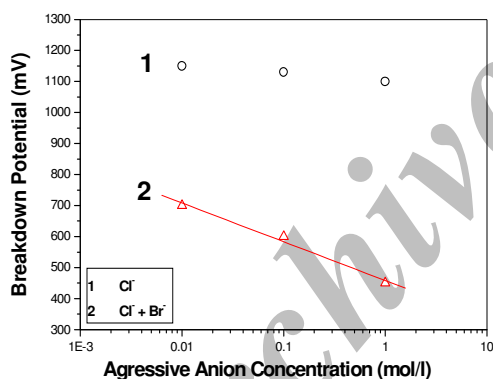
شکل ۳ دیاگرام E-log i فولاد زنگ نزن دیوپلکس در محلول حاوی غلظت‌های مختلف از یون‌های کلراید و بروماید در دمای 25°C با سرعت روبش پتانسیل 1mV/s

نمودار تغییرات پتانسیل تخریب رویینگی، خواه به صورت فرا رویینگی خواه در اثر خوردگی حفره‌ای، با غلظت یون‌های مهاجم در دمای ۲۵°C در شکل (۴) آورده شده است. پتانسیل فرا رویینگی اگر چه تابعی از غلظت یون‌های  $H^+$  می‌باشد ولی می‌توان آنرا مستقل از غلظت یون‌های مهاجم دانست. این پتانسیل در pH خشتی در پتانسیل‌های آندی بیش از ۹۵۰ mV نسبت به الکترود مرجع کالومل به وقوع می‌پیوندد. به طور قطع و یقین می‌توان وقوع خوردگی حفره‌ای در محلول

گسترده‌ای انجام گرفته است. به طور کلی تمامی این تحقیقات رفتار روینگی فولادهای زنگ نزن را در محلول‌های حاوی یون‌های کلر تحت تأثیر غلظت آنها دانسته اند. رفتار لگاریتمی بین غلظت یون کلراید، و به طور کلی یون‌های مهاجم هالید، و پتانسیل حفره دار شده ( $E_{pit}$ ) به صورت زیر معرفی شده است [19].

$$E_{pit} = E_{p0} - B \log[Cl^-] \quad (\lambda)$$

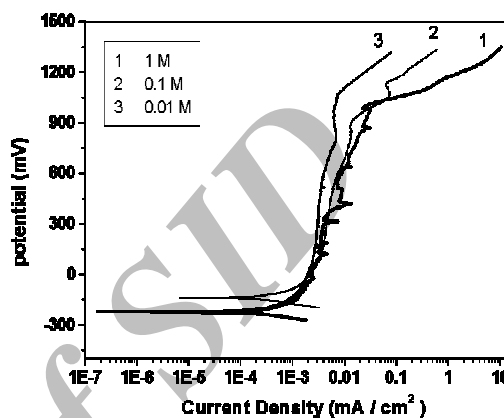
در رابطه بالا  $E_{p0}$  پتانسیل فراروینگی و  $B$  شیب تغییرات پتانسیل حفره‌دار شدن که تابعی از عناصر آلیاژی است، می‌باشد. مشابه این ارتباط را می‌توان در غلظت‌های مختلف از یون‌های کلراید و بروماید در دمای  $45^\circ C$  مشاهده نمود (شکل ۷).



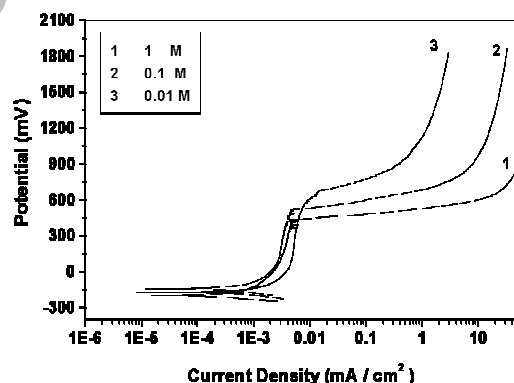
شکل ۷ تغییرات پتانسیل تجزیه روینگی (Passivity Breakdown) بر حسب غلظت یون‌های هالید متنج از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در دمای  $45^\circ C$

در شکل (۷) می‌توان دو گونه رفتار تغییرات پتانسیل تجزیه روینگی، یکی در محیط حاوی یون کلراید و دیگری در محیط حاوی یون‌های کلراید و بروماید را مشاهده کرد. از آنجا که در محیط تنها حاوی یون کلراید، تجزیه روینگی تنها به خاطر انحلال اکسید

مشخصی از یون‌های کلراید، رفتار E-logi این فولادها در  $45^\circ C$  با رفتار دمای  $25^\circ C$  آنها فرق می‌کند. در تمامی غلظت‌ها از این یون‌ها خوردگی حفره‌ای به وقوع می‌پیوندد (شکل ۶).



شکل ۵ دیاگرام E-logi فولاد زنگ نزن دیوپلکس در محلول حاوی غلظت‌های مختلف از یون کلراید در دمای  $45^\circ C$  با سرعت روبش پتانسیل  $1mV/s$



شکل ۶ دیاگرام E-logi فولاد زنگ نزن دیوپلکس در محلول‌های حاوی غلظت‌های مختلف از یون‌های کلراید و بروماید در دمای  $45^\circ C$  با سرعت روبش پتانسیل  $1mV/s$

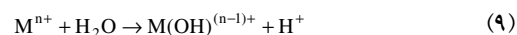
در خصوص تأثیر غلظت یون‌های مهاجم کلراید بر خوردگی فولادهای زنگ نزن تحقیقات بسیار



داخل حفره شرایط هیدرولیز شدن کاتیون‌ها را تسهیل نموده و امکان دوباره روپین شدن حفره را به حداقل می‌رساند. یک حفره مادامی‌که غلظت کاتیون‌های داخل آن (در محلول حفره) بالاتر از غلظت بحرانی باشد قادر به رشد می‌باشد و امکان تبدیل شدن آن به حفره پایدار وجود دارد. اما عموماً حفره‌های ناپایدار به خاطر افت غلظت کاتیون‌ها به مقدار کمتر از غلظت بحرانی (بدلیل حرکت فلاکس آب در اثر خاصیت اسمزی به داخل حفره و رقیق شدن محلول حفره و از طرفی نقش عناصر آلیاژی مفید در کاهش نرخ انحلال و تولید کاتیون‌ها در داخل حفره)، قادر به ادامه حیات نبوده و دوباره روپین می‌گردند. روپین شدن با جوانه زنی و رشد اکسید و یا هیدرواکسید کروم (در فولادهای زنگ نزن) در حفره بوجود می‌آید و منجر به سقوط شدت جریان به شدت جریان پسیویتی می‌شود. پژوهش‌های زیادی در خصوص شکل این نوسانات و تجزیه و تحلیل آنها انجام شده است که پرداختن به آنها از محدوده این کار تحقیقاتی خارج است [20]. شکل (۸) تغییرات شدت جریان بر حسب زمان برای ۱۸۰۰ ثانیه با اعمال پتانسیل‌های آندی ۱۵۰، ۳۰۰ و ۴۵۰ mV در دمای ۲۵ °C و در محلول‌های 1M NaCl و 0.5M NaCl + 0.5M NaBr را نشان می‌دهد. تغییرات شدت جریان پسیویتی بر حسب زمان در ۱۵۰ mV آندی به صورت رفتار پسیویتی بدون تمایز بارز حفرات ناپایدار از شدت جریان روپینگی دیده می‌شود (افزایش ناگهانی شدت جریان از شدت جریان پسیویتی دیده نمی‌شود). در محلول 0.5M NaCl + 0.5M NaBr حفره‌های ناپایدار کوچکی به صورت افزایش شدت جریان دیده می‌شوند که با افزایش پتانسیل به ۴۵۰ mV تعداد و بزرگی آنها افزایش می‌یابد.

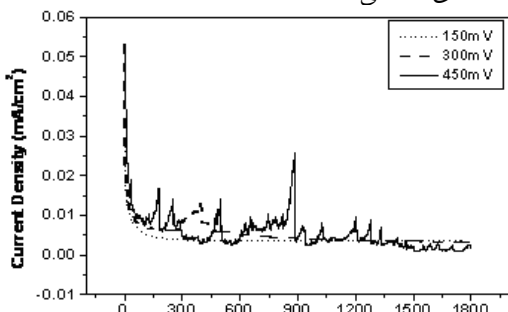
کروم و تولید کرومات در نتیجه فرا روپینگی اتفاق افتاده، تقریباً پتانسیل یکسلن را می‌توان برای وقوع آن ملاحظه کرد (واکنش الکتروشیمیایی ۵). اگر چه واکنش فرا روپینگی کمتر تابعی از پتانسیل اضافی می‌باشد اما می‌توان پتانسیل تقریبی وقوع آنرا در محیط خنثی از جمله محیط‌های به کار گرفته شده در این تحقیق در محدوده بیش از ۹۵۰ mV نسبت به الکتروود مرجع کالومل، در نظر گرفت. تجزیه روپینگی در همین فولاد در محیط حاوی یون‌های کلراید و بروماید به خاطر خوردگی حفره ای اتفاق افتاده است. تغییرات پتانسیل حفره دار شدن با مجموع لوگاریتم غلظت یون‌های کلراید و بروماید رفتار خطی را از خود نشان می‌دهد که بر نتایج دیگر محققان منطبق می‌باشد.

نتایج ارائه شده از آزمون‌های پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر بیانگر تأثیر مستقیم یون بروماید جایگزین شده بجای یون کلراید در وقوع خوردگی حفره‌ای با کاهش پتانسیل حفره‌دار شدن، می‌باشد. برای بررسی تأثیر یون‌های کلراید و بروماید بر وقوع حفره‌های ناپایدار، آزمون‌های پلاریزاسیون در پتانسیل ثابت آندی ۴۵۰-۳۰۰-۱۵۰ mV انجام شده است. وقوع حفره‌های ناپایدار را می‌توان در آزمون پلاریزاسیون تحت شدت جریان ثابت (گالوانوستاتیک) به صورت کاهش ناگهانی پتانسیل و سپس برگشت آن به مقدار اولیه، و در آزمون پلاریزاسیون تحت پتانسیل ثابت به صورت افزایش ناگهانی شدت جریان و برگشت سریع آن به شدت جریان روپینگی ثبت نمود. وقوع هر حفره ناپایدار با افزایش شدت جریان ناشی از انحلال اتم‌ها به صورت کاتیون در حفره همراه است. بر اساس تئوری اسیدی شدن حفره گالوله [19] هیدرولیز شدن کاتیون‌ها در داخل حفره باعث کاهش شدید pH حفره شده و بالطبع باعث انحلال شدیدتر اتم‌های به صورت کاتیون خواهد شد.

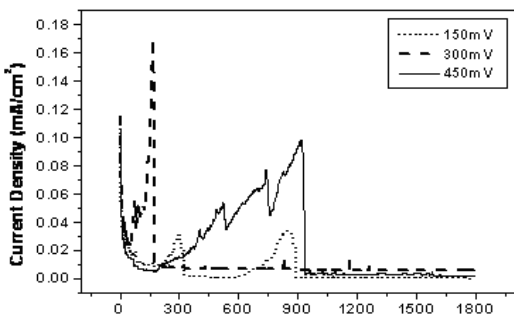


انتقال یون‌های مهاجم از محلول خارج حفره به

فعال شدن محل‌های شروع خوردگی حفره‌ای یعنی آخال‌های سطحی شده است.



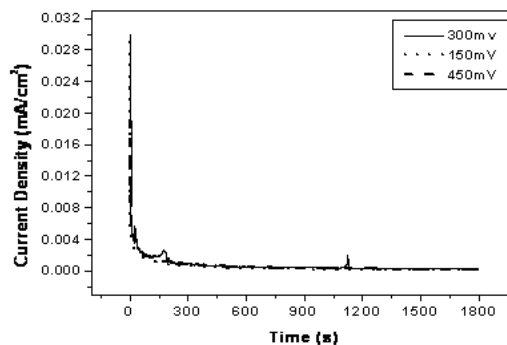
(الف)



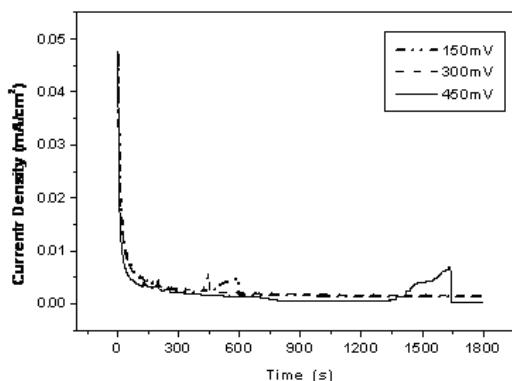
(ب)

شکل ۹ نمودار تغییرات  $i-t$  به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت در محلول (الف)  $1M NaCl$  و (ب) محلول حاوی  $0.5M NaCl + 0.5M NaBr$  در دمای  $45^{\circ}C$

آنالیز کمی نوسانات شدت جریان ناشی از دوباره روبین شدن حفره‌های ناپایدار از نقطه نظر تعداد، بزرگی شدت جریان و همچنین طول عمر آنها در دمای  $45^{\circ}C$  و برای محلول‌های  $1M NaCl$  و محلول  $0.5M NaCl + 0.5M NaBr$  در بازه‌های 1800 ثانیه بیانگر اطلاعات مفیدی در خصوص تأثیر یون‌های بروماید جایگزین شده بجای یون‌های کلراید به دست می‌دهد. شکل (۱۰-ب) تغییرات طول عمر حفره‌های ناپایدار ثبت شده برای دمای  $45^{\circ}C$  در دو محلول یاد شده بر حسب بزرگی آنها در یک آزمون پلاریزاسیون آندی تحت اعمال  $450 mV$  برای مدت زمان بیست



(الف)



(ب)

شکل ۸ نمودار تغییرات  $i-t$  به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل ثابت در محلول (الف)  $1M NaCl$  و (ب) محلول حاوی  $0.5M NaCl + 0.5M NaBr$  در دمای  $25^{\circ}C$

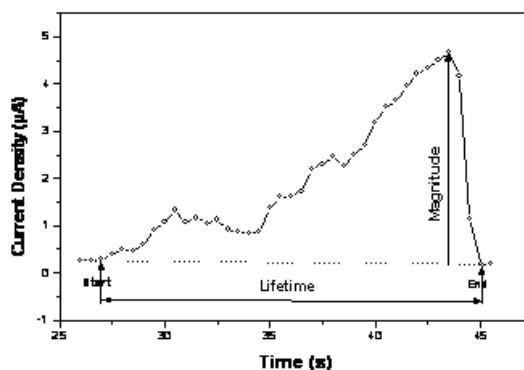
افزایش دما به  $45^{\circ}C$  باعث وقوع حفره‌های ناپایدار در پتانسیل  $300 mV$  با طول عمر کوتاه‌تر و اندازه بزرگ‌تر شده است. در شکل (۹) با افزایش دما به  $45^{\circ}C$  حفرات ناپایدار با طول عمر و بزرگی بیشتر دیده می‌شود در محلول  $0.5M NaCl + 0.5M NaBr$  با افزایش پتانسیل آندی به  $450 mV$  حفرات با طول عمر بسیار زیاد وجود دارند ولی همه این حفره‌ها به صورت ناپایدار هستند و با گذشت زمان و در اثر تشکیل لایه پسیو درون حفره‌ها دوباره پسیو می‌شوند. در تمام آزمون‌ها در دماهای  $25^{\circ}C$  و  $45^{\circ}C$  در بازه زمانی انجام آزمون یعنی  $1800 s$  هیچ گونه حفره پایداری تشکیل نشده است. افزایش دما از در بازه یاد شده باعث

تعداد حفره‌های ناپایدار از محلول حاوی یون کلراید و بروماید بیشتر است. دوم اینکه بزرگی و طول عمر حفره‌های ناپایدار در محلول حاوی یون‌های کلراید و بروماید بمراتب بزرگتر از این حفره‌ها در محلول حاوی یون کلراید می‌باشد. این نتیجه در برگیرنده این واقعیت می‌باشد که جایگزین شدن یون بروماید به جای یون کلراید در محلول 0.5M NaCl + 0.5M NaBr، در مقایسه با محلول 0.5M NaCl، باعث پایداری نسبی حفره‌های ناپایدار با طولانی تر کردن طول عمر (t) آنها و از طرفی بزرگی جریان (I) مربوط به آنها شده است. به عبارتی اگر مقدار بار الکتریکی ناشی از انحلال هر حفره ناپایدار ( $Q_{metastable}$ ) را به صورت زیر تعریف کنیم:

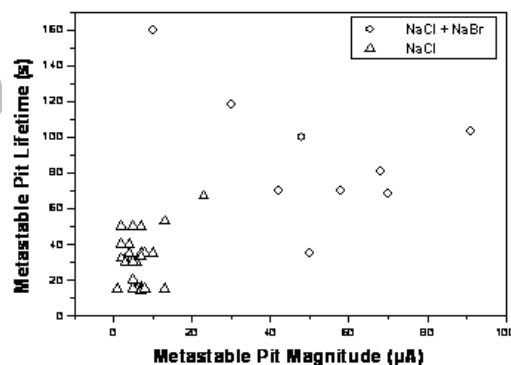
$$Q_{metastable} = \int I dt \quad (10)$$

این مقدار در محلول حاوی یون بروماید بمراتب بیشتر از محلول بدون این یون‌ها می‌باشد. این نتیجه دقیقاً مرتبط با نتایج آیزاکس [12] و نیومن [13] می‌باشد. مبنای نتایج این محققان در تأثیر مخرب یون بروماید بر اتم‌های مولیبدن، جذب سطحی شدن در داخل حفره می‌باشد. بدین گونه که نقش مفید این عنصر آلیاژی که در خوردگی حفره ای فولادهای زنگ نزن در محلول‌های حاوی یون کلراید به اثبات رسیده است را از بین می‌برد [8]. نقش مفید مولیبدن به تجمع اتم‌های آن بر روی سطح حفره در اثر انحلال ترجیحی اتم‌های آهن و کاهش نرخ انحلال اتم‌ها به داخل حفره نسبت داده می‌شود که در صورت موجود بودن یون بروماید این نقش عملاً منتفی می‌شود. بررسی توپوگرافی حفره‌های ناپایدار و پایدار در محلول حاوی یون بروماید می‌توانست اطلاعات مفیدی برای قوام بخشیدن نتایج در بر داشته باشد. از این رو برای وقوع حفره‌های پایدار و ناپایدار نمونه مورد آزمون تحت پتانسیل ثابت آندی 700 mV به مدت پانزده ثانیه در محلول 0.5M NaCl + 0.5M NaBr در دمای 45 °C

دقیقه به تصویر کشیده شده است. به منظور تعریف دقیقتر از طول عمر و بزرگی یک حفره ناپایدار در شکل (۱۰-الف) تصویر واقعی از یک حفره ناپایدار که در آن بزرگی و طول عمر حفره نشان داده شده است، مشاهده می‌گردد. در این شکل زمینه شدت جریان روینگی با خط چین مشخص شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۱۰ (الف) منحنی شدت جریان بر حسب زمان که بزرگی و طول عمر یک حفره ناپایدار را نشان می‌دهد، (ب) توزیع حفره‌های ناپایدار تشکیل شده ناشی در آزمون پلاریزاسیون با پتانسیل آندی ثابت 450 mV در محلول‌های 1M NaCl و 0.5M NaCl + 0.5M NaBr در دمای 45°C

توزیع حفره‌های ناپایدار از نظر بزرگی و طول عمر در شکل (۱۰-ب) در بر گیرنده دو نتیجه مهم می‌باشد. نخست اینکه در محلول تنها حاوی یون کلراید

فازها مشخص گردند. شکل (۱۱) نتیجه بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان می‌دهد. تشکیل حفره پایدار که در درون فریت (غنی از مولیبدن) قرار دارد، در شکل (۱۱ - الف) دیده می‌شود. حفره‌های ناپایدار که به صورت حفره‌های کروی باز به تعداد بسیار زیاد به وجود آمده‌اند و همچنین حفره پایدار در فاز فریت، در شکل (۱۱ - ب) بروشنی قابل رؤیت می‌باشند. این تصاویر نیز تخریب نقش مفید عنصر آلیازی مولیبدن موجود در فاز فریت توسط یون‌های بروماید را تأیید می‌نمایند.

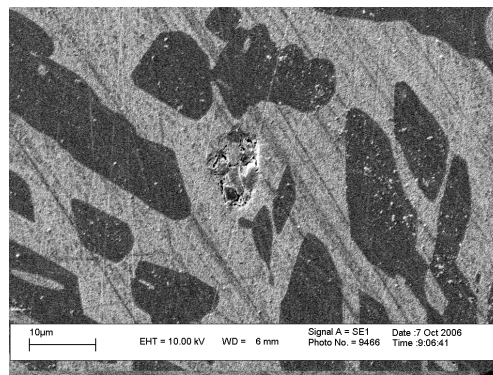
### نتیجه گیری

تأثیر مخرب جایگزینی غلظت یکسانی از یون بروماید به جای یون کلراید در آزمایشات پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر در کاهش پتانسیل حفره دار شدن، در زیر آورده شده است.

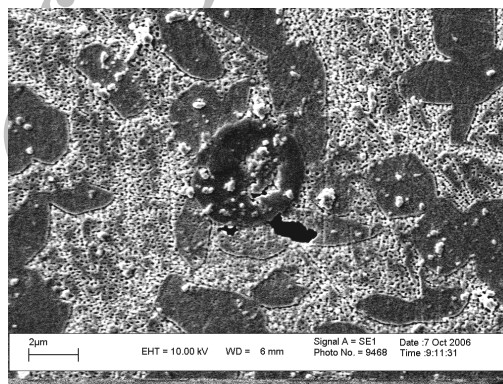
۱) بررسی پلاریزاسیون با پتانسیل متغیر، نوسانات ناشی از تشکیل حفره‌های ناپایدار در پتانسیل آنودی اعمالی منطقه روینگی آلیاژ در محلول‌های حاوی یون بروماید جایگزین شده بجای یون کلراید، نشان‌دهنده کاهش نوسانات شدت جریان ناشی از این حفره‌ها و همچنین افزایش بزرگی و طول عمر حفره‌های ایجاد شده، می‌باشد.

۲) بررسی میکروسکوپی حفره‌های پایدار و ناپایدار در محلول حاوی یون بروماید، نشان‌دهنده تمایل به تشکیل حفره‌ها در فاز فریت به خاطر اثر نقش مخرب یون بروماید بر حفاظتی اتم‌های مولیبدن حل شده در این فاز می‌باشد.

قرار داده شد. این پتانسیل اعمالی در این دما کاملاً بالاتر از پتانسیل حفره دار شدن این فولاد در این محلول می‌باشد، (شکل ۶).



(الف)



(ب)

شکل ۱۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از حفره‌های پایدار و ناپایدار بوجود آمده از آزمون پلاریزاسیون تحت پتانسیل آندی ثابت 700 mV در محلول 0.5M NaCl + 0.5M NaBr در دمای 45°C.

با اطمینان از وقوع خوردگی حفره‌ای نمونه پلاریزه شده قبل از بررسی میکروسکوپی اچ شد تا محل‌های وقوع حفره‌ها از نظر تمایل به قرار گرفتن آنها در هر کدام از

### مراجع

1. Castle, J.E., and Ke, R., "Studies by Auger spectroscopy of pit initiation at the site of inclusions in stainless steel", *Corr. Sci.*, 30, pp. 409-428, (1990).

2. Ke, R., and Alkire, R.C., "Surface analysis of corrosion pits initiated at MnS inclusions in 304 stainless steel", in *Critical Factors in Localized Corrosion*, (first edition) USA, The Electrochemical Society, (1991).
3. Igual Munoz, A., Garcia Anton, J., López Nuevalos A., Guinon J.L. and Perez Herranz V., "Corrosion Studies on Austenitic and Duplex Stainless Steels in aqueous Lithium Bromide Solution at Different Temperatures", *Corr. Sci.*, 46, pp. 2955-2974, (2004).
4. Bernhardson, S., *The Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel*, Proceedings of Duplex Stainless Steel Conference, Beaune, France, pp. 185-192, (1991).
5. Guha, P., and Clark, C.A., *Properties and Applications of High Chromium Duplex Stainless Steels*, Proceedings of the Duplex Stainless Steel Conference, ASM Metals, St Louis Missouri, USA, pp. 355-368, (1982).
6. Combrade, P., and Audouard J.P., *Duplex Stainless and Localized Corrosion Resistance*, Proceedings of Duplex Stainless Steel Conference, Beaune, France, pp. 257-274, (1991).
7. Sridhar, N., and Kolts, J., "Effect of Nitrogen on the Selective dissolution of Duplex Stainless steels", *Corr.*, 43, pp. 646-650, (1987).
8. Garfias-Mesias, L. F., and Sykes, J. M., "Metastable pitting in 25 Cr duplex stainless steel", *Corr. Sci.*, 41, pp. 959-987, (1999).
9. Banas, J., and Mazurkiewicz, M., "The effect of copper on passivity and corrosion behavior of ferritic and ferritic-austenitic stainless steels", *Mat. Sci. Eng. A*, 277, pp.183-191 (2000).
10. Zheng, H., Bogaerts, W. F., Celis, J. P., and Roos, J. R., "Protection of duplex stainless steel from localized corrosion by surface superpassivation", *Mat. Sci. Eng. A*, 174, pp. L45-L49 (1994).
11. Perren, R. A., Suter, T. A., Uggowitzer, P. J., Weber, L., Magdowski, R., Böhni, H., and Speidel, M. O., "Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new micro electrochemical method", *Corr. Sci.*, 43, pp. 707-726, (2001).
12. Kaneko, M., and Isaacs, H. S., "Effects of Molybdenum on the Pitting of Ferritic and Austenitic Stainless Steels in Bromide and Chloride solutions", *Corr. Sci.*, 44, pp. 1825-1834, (2002).
13. Dominguez Agiular, M. A., and Newman, R. C., "Detection of Deleterious Phases in Duplex Stainless Steel by Weak Galvanostatic Polarization in Halide Solutions", *Corr. Sci.*, 48, pp. 2560-2576, (2005).
14. Thamaraiselvi, T.V., Kannan, S., Balalmurugan, A., and Rajesvari, S., "Predicting the susceptibility of HNO<sub>3</sub> treated LVM alloy to localized attack - an electrochemical approach", *Tren. Biomater. Artif. Organs.*, 17(1), pp.19-28, (2003).
15. ASM Handbook, "Metallography and Macrostructure", ASM International, pp. 283-283 (1985).

16. Abd. E. A., Meguid, El., Abd, A.A., Lattif, El., " Electrochemical and SEM study on type 254 SMO stainless steel in chloride solution", *Corr. Sci.*, 46, pp. 2431-2444, (2004).
17. Young Ha, H., Jin Park, C., and Sang Kwon, H., "Effects of Non-metallic Inclusion on the Initiation of Pitting Corrosion in 11% Cr Ferritic stainless Steel Examined by Micro-Droplet Cell", *Corr. Sci.*, 49, pp.1266-1275, (2007).
18. Charles, J., *The Duplex Stainless Steel: Materials to Meet Your Needs*, Proceedings of the Duplex Stainless Steel Conference, Beaune, France, pp.3-11, (1991).
19. Galvele, J.R., "Transport processes and the mechanism of pitting of metals", *J. Electrochem. Soc.* 123, pp. 464-479, (1976).
20. Moayed, M.H., and Newman, R.C., "Evolution of Current Transient and Morphology of Metastable and Stable Pitting on Stainless Steel Near the Critical Pitting temperature", *Corr. Sci.*, 48, pp. 1004-1018, (2005).

Archive of SID