

مقایسه استعداد به خوردگی بین دانه ای فولاد های ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ تحت تاثیر پارامترهای مختلف محیطی با استفاده از روش DLEPR

مجتبی سلطانیپور^{۱*}، محمود پاکشیر^۲

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد گرایش خوردگی و حفاظت مواد، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهرضا

^۲ دانشیار، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز

* نویسنده مسئول: mojtaba_sol@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۹/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۱۲/۲۰

چکیده:

در این تحقیق درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای به وسیله روش DLEPR در فولادهای حساس شده ۳۰۴ و ۳۲۱ در سرعت های متفاوت حرکت محلول، غلظت های متفاوت از NaCl موجود در محلول، pH های مختلف اسیدی و در محلول اکسیژن دار و محلول بدون اکسیژن تعیین شده است. افزایش غلظت نمک طعام در محلول باعث افزایش استعداد به خوردگی بین دانه ای فولادهای ۳۰۴ و ۳۲۱ و افزایش در جریان آندی و جریان برگشتی می شود. با خارج کردن اکسیژن حل شده در محلول دارای نمک طعام، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای هر دو فولاد کاهش می یابد. در نبود اکسیژن جریان های آندی و کاتدی هر دو کاهش می یابند و کاهش جریان آندی در فولاد ۳۰۴ قابل توجه تر می باشد. در فولاد ۳۰۴ با افزایش سرعت حرکت محلول نمک دار، ابتدا در سرعت کم استعداد به خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد و با افزایش سرعت حرکت، درجه حساسیت به خوردگی بار دیگر افزایش می یابد. در فولاد ۳۲۱، با افزایش سرعت خوردگی، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای کم می شود. با افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول نمک دار و کاهش pH افزایش جریان های آندی و برگشتی مشاهده شده است و مقاومت به خوردگی بین دانه ای برای فولاد ۳۲۱ کاهش و برای فولاد ۳۰۴ ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: خوردگی بین دانه ای، EPR، فولاد ضدزنگ، نمک طعام، سرعت حرکت محلول، اکسیژن حل شده، pH

Comparison of susceptibility to intergranular corrosion of 304 and 321 stainless steels under different environmental conditions by DLEPR method

M. Soltanpour^{1*}, M. Pakshir²

¹ Young Researchers and Elite Club, Shiraz Branch, Islamic Azad University

² Associate Professor , Department of Materials Engineering, Shiraz University

* Corresponding Author: mojtaba_sol@yahoo.com

Submission: 2013, 12, 12 Acceptance: 2014, 03, 08

Abstract:

In this study, the degree of sensitization was examined in AISI 304 and 321 type steels by DLEPR method whose experiments have been carried out on steels to examine and determine effect of NaCl, solution motion, pH and O₂ on intergranular corrosion. It is seen that as NaCl molarity is increased, both activation and reactivation currents increase and this cause to increase on susceptibility to intergranular corrosion of both steels. In the absence of O₂ , the activation and reactivation values and degree of sensitization decrease. In addition, low speed of solution motion cause to decrease degree of sensitization of 304 steel. Increasing speed of solution motion will increase the degree of sensitization of 304 steel again. Increasing speed of the solution motion cause to decrease on degree of sensitization in all of the speeds .The increasing concentration of H₂S_o4 and decreasing pH cause to increase I_a ,I_r and intergranular corrosion resistance of 321 steel. As decrease pH , at first the intergranular corrosion resistance of 304 has been increased and afterward decreased.

Keywords: Intergranular Corrosion, EPR Method, stainless steel, NaCl.

۱- مقدمه

خوردگی بین دانه ای باعث خساراتی در فولادهای ضد زنگ به خصوص انواع آستیتی می شود. برای این فولاد خوردگی در محیط هایی اتفاق می افتد که آلیاژ در حالت طبیعی دارای مقاومت عالی در آن محیط می باشد. حساسیت به این خوردگی در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد و اکثراً در طی عملیات جوشکاری، رخ می دهد و آلیاژ مستعد و آماده برای خوردگی بین دانه ای می شود که در صورت حضور محیط خوردنده حتی در دمای محیط نیز می تواند دچار خوردگی بین دانه ای شود. بروز خوردگی بین دانه ای در اثر فقیر شدن یا تخلیه شدن نواحی مجاور مرز دانه ها نسبت به کرم می باشد. این در حالی است که خود دانه یا اصلاً خورده نمی شود و یا کم خورده می شود. در فولادهای پایدار شده این نوع خوردگی که درست در کنار خط جوش اتفاق می افتد به نام خوردگی شیار چاقو یا لبه چاقو معروف است [۱].

در شرایط محیط آب نمک یا آب دریا، فولادهای ضد زنگ بیشتر دچار خوردگی می شوند. در صورتی که اگر در این فولادها رسوبات کاربیدی ایجاد و انرژی مرز دانه ها زیاد شود، خوردگی حفره ای به تدریج تبدیل به خوردگی بین دانه ای می شود [۲].

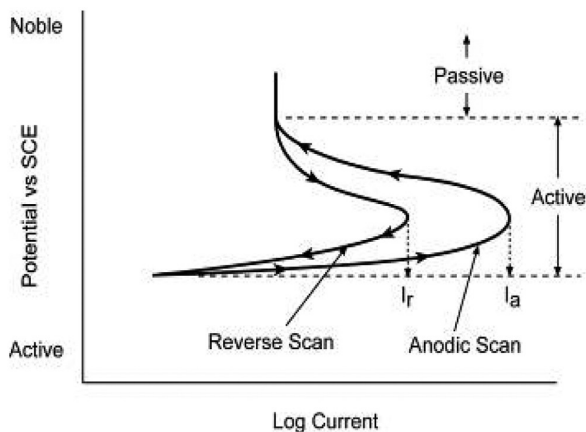
از آنجا که خوردگی بین دانه ای یکی از جدی ترین مشکلات به کارگیری فولادهای ضد زنگ می باشد، دستورالعمل های متعددی جهت اندازه گیری استعداد این فولادها به این نوع خوردگی وجود دارد. این دستورالعمل ها، به صورت آزمایش های استاندارد تحت عنوان ASTM A262 [۳] به رسمیت شناخته شده اند و به طور وسیعی جهت بررسی فولادهای ضد زنگ به کار می روند. یکی از محدودیت های این آزمایش ها استفاده از محیط های خاص به جای محیط های واقعی می باشد. با اینکه ممکن است این فلزات در برابر خوردگی های توأم با تنش، حفره ای و یکنواخت در طول آزمایش مصون نباشند ولی در بسیاری از موارد ارتباطی منطقی خوبی بین پاسخ آزمایش ها و کارایی فولاد در عمل وجود دارد به طوری که می توان با استناد به نتیجه به دست آمده از این آزمایش ها در مورد حساسیت فولاد به خوردگی بین دانه ای اظهار نظر کرد. از آنجا که این آزمایش ها اکثراً نتایج را به صورت کاهش وزن گزارش می کنند می توان گفت که فولاد با کاهش وزن بیشتر نسبت به خوردگی بین دانه ای مستعد تر است.

به منظور داشتن یک روش آزمایش غیر مخرب، کمی و هم چنین سریع، تحقیقات زیادی انجام شد که منجر به استفاده از آزمایش

ری اکتیواسیون پتانسیو سینتیک الکتروشیمیایی (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) (EPR) شد. اولین بار آزمایش EPR توسط کیهال (Cihal) و استیفک (R. Stefec) ارائه شد [۴]. بررسی حساسیت فولادهای ضد زنگ بوسیله پلاریزاسیون پتانسیو سینتیک برای اچ کردن مرز دانه ها توسط کیهال و پرازاک (Prazak) در سال ۱۹۹۵ شروع شد. معرفی ری اکتیواسیون از ترانس پسیو یا پسیو با تکنیک EPR بوسیله کیهال و دستسرت (Desestret) و فرومنت (Froment) و واگنر (Wagner) در سال ۱۹۶۹ ارائه شد. سی سال قبل یک نیاز به اندازه گیری کمی حساس شدن در جوش های لوله راکتور هسته ای احساس شد. کلراک (Clarke) ابتدا روش تک حلقه (Single Loop) در تست EPR را کشف کرد که به صورت کمی حساس شدن را اندازه گیری می کند [۵]. تکنیک دو حلقه ای (Double Loop technique) توسط دستسرت (Desestret) [۶]، نیازوا (Knyazheva) [۷]، چاربونیر به منظور داشتن یک روش آزمایش غیر مخرب، کمی و هم چنین سریع، تحقیقات زیادی انجام شد که منجر به استفاده از آزمایش ری اکتیواسیون پتانسیو سینتیک الکتروشیمیایی (EPR) شد. اولین بار آزمایش EPR توسط کیهال (Cihal) و استیفک (R. Stefec) ارائه شد [۴]. بررسی حساسیت فولادهای ضد زنگ بوسیله پلاریزاسیون پتانسیو سینتیک برای اچ کردن مرز دانه ها توسط کیهال و پرازاک (Prazak) در سال ۱۹۹۵ شروع شد. معرفی ری اکتیواسیون از ترانس پسیو یا پسیو با تکنیک EPR بوسیله کیهال و دستسرت (Desestret) و فرومنت (Froment) و واگنر (Wagner) در سال ۱۹۶۹ ارائه شد. سی سال قبل یک نیاز به اندازه گیری کمی حساس شدن در جوش های لوله راکتور هسته ای احساس شد. کلراک (Clarke) ابتدا روش تک حلقه (Single Loop) در تست EPR را کشف کرد که به صورت کمی حساس شدن را اندازه گیری می کند [۵]. تکنیک دو حلقه ای (Double Loop technique) توسط دستسرت (Desestret) [۶]، نیازوا (Knyazheva) [۷]، چاربونیر (Charbonier) [۸]، آممورا (Umamura) [۹] و برلا (Borella) و میگنونا (Mignona) [۱۰]، بین سال های ۱۹۷۱ تا ۱۹۸۰ مورد جستجو قرار گرفت. این تکنیک برای مشاهده حساس شدن فولادهای ضد زنگ به خصوص نوع ۳۰۴ توسط مجیدی (Majidi) و استرایکر (Streicher) در سال ۱۹۸۴ مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱].

تکنیک های الکتروشیمیایی EPR کمی و غیر مخرب و سریع هستند و با توجه به اینکه تنها برای تعیین مقدار حساسیت فولادهای 304 و L304

زمانهای ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه روی آنها انجام شده است و فولادهای با بیشترین درجه حساسیت توسط بررسی ریز ساختار ها و آزمون DLEPR مشخص شدند. نمونه‌ها به صورت میله هایی به قطر ۸ میلی‌متر و اندازه ۱ سانتی‌متر تهیه شده‌اند.



شکل ۱: شماتیکی از طرز کار روش دو حلقه ای EPR [۹]

۲-۲- آزمایش اسید اگزالیک

تست اچ با اسید اگزالیک (ASTM A 262, partice A) سریع و غیر مخرب است اما مقدار عددی حساسیت به خوردگی را مشخص نمی‌کند. با توجه به استاندارد با انجام این آزمایش می‌توان با توجه به مقدار کاربید تشکیل شده در مرز دانه تنها نسبت به حساس شدن و یا عدم حساسیت نمونه اظهار نظر کرد و جهت بررسی بیشتر می‌بایست آزمایشات تکمیلی دیگری انجام شود و قبول یا رد شدن نمونه نسبت به خوردگی بین دانه ای تنها با انجام این آزمایش میسر نیست. در این آزمایش نمونه به عنوان آنود در محلول الکترولیت اسید اگزالیک ۱۰٪ و در دانسیته جریان 1 mA.m^2 در دمای مشخص قرار

توسط ASTM تدوین استاندارد شده است اما می‌تواند مقدار حساسیت فولادهای ضد زنگ دیگر را نیز مشخص کند [۱۲]. هم چنین در روش دو حلقه ای (DLEPR) Double Loop Test Method ابتدا نمونه به صورت آنودی در طول منطقه فعال (Active) پلاریزه می‌شود و سپس ری اکتیواسیون در جهت مخالف اتفاق می‌افتد. وقتی نمونه با یک سرعت مشخص اسکن به صورت آنودی از پتانسیل خوردگی تا یک پتانسیل در ناحیه پسیو، پلاریزه می‌شود، این پلاریزاسیون باعث تشکیل لایه پسیو روی تمام سطح نمونه می‌شود. زمانی که روبش پتانسیل در جهت مخالف انجام می‌شود و پتانسیل با همان سرعت اسکن تا پتانسیل خوردگی کاهش می‌یابد، باعث شکسته شدن فیلم پسیو روی مناطق تخلیه شده از کرم می‌شود. زیرا با توجه به اینکه کرم مقاومت به خوردگی را افزایش می‌دهد، مناطق خالی از کرم فیلم پسیو نامناسب تر تشکیل می‌دهند و در نهایت زودتر تخریب می‌شوند.

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، دو حلقه تشکیل می‌شود یکی حلقه آنودی و دیگر حلقه ری اکتیواسیون ارزیابی این روش نشان می‌دهد که ماکزیمم جریان فعال شدن یا اکتیواسیون است و ماکزیمم جریان ری اکتیواسیون که به درجه حساس شدن نمونه بستگی دارد.

برای نمونه هایی که حساس نشده اند کوچک است در حالی که برای نمونه های حساس شده افزایش می‌یابد. نسبت ماکزیمم جریان تولید شده در تست I_r/I_a دو حلقه ای به جای مساحت زیر حلقه برگشتی در روش تک حلقه ای یا Q_r/Q_a (نسبت شارژ برگشتی به شارژ فعال سازی) استفاده می‌شود و معیاری برای تعیین درجه حساس شدن فولادها به خوردگی بین دانه ای می‌باشد [۹].

حساس شدن در محدوده دمایی ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد و

جدول ۱: ترکیب شیمیایی نمونه های فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ استفاده شده جهت عملیات حرارتی و آزمایش های خوردگی (آنالیز توسط SEM انجام شده است)

نوع فولاد	C	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	S	Ti
AISI ۳۰۴	۰/۰۸	۱۸/۸۵	۰/۱۵	۷/۷۵	۰/۷۷	۱/۶۸	-	-
۳۲۱	۰/۰۸	۱۸/۶۵	۰/۱۸	۸/۸	۰/۶۱	۱/۸۴	-	۰/۲۸

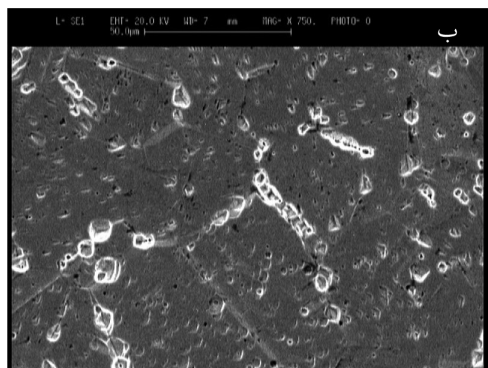
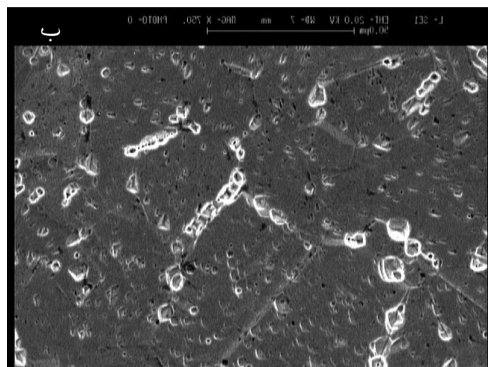
جدول ۲: عملیات حرارتی آویل و همگن کردن فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱

نوع فولاد ضد زنگ AISI	زمان و دمای عملیات حرارتی
۳۰۴	آویل محلولی در دمای 1065°C برای ۹۰ دقیقه + کوئنچ در آب
۳۲۱	آویل محلولی در دمای 1150°C برای ۶۰ دقیقه + کوئنچ در آب

شده است. در فولاد ۳۲۱ با توجه به اینکه عنصر پایدار کننده تیتانیوم موجود است مقدار کاربید تجمع یافته کمتر از فولاد ۳۰۴ می باشد. برای انجام تست DLEPR به منظور اندازه گیری درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای برای این نمونه ها دمای آزمایش در 30 ± 1 درجه سانتیگراد ثابت نگه داشته شده و پارامترهای pH، سرعت حرکت محلول، غلظت NaCl و مقدار اکسیژن متغیر می باشند.

جدول ۳: پارامترهای آزمایش DLEPR برای فولاد ضدزنگ ۳۰۴ و ۳۲۱

H ₂ SO ₄	NaCl (M)	pH	سرعت حرکت (cm/s)	دمش نیتروژن با فشار ۵psi
۰/۵	۰/۵	۱/۰۵	-	-
	۰/۱			
	۰			
۰/۵	۰/۵	۰/۷	-	-
		۱		
		۱/۵		
۰/۵	۰/۵	۱/۰۵	۱۰	-
			۲۰	
			۳۰	
۰/۵	۰/۵	۱/۰۵	-	۱۰ دقیقه



شکل ۲: ریز ساختار های آشکار شده توسط آزمایش اسید اگزالیک در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۲۰ دقیقه برای فولاد های الف) ۳۰۴ ب) ۳۲۱. XV۵۰.

می گیرد که در اینجا دمای محیط در نظر گرفته شد. هم چنین جهت انجام آزمایش الکترواچ از کاتد فولاد زنگ نزن آستینیتی با سطح مقطع یکسان نسبت به آند استفاده گردید.

۳-۲- آزمایش DLEPR

برای مشخص کردن درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای، پتانسیل به دقت توسط پتانسیواستات Autolab مدل Micro کنترل شده و جریان در طول اسکن برگشتی و اسکن آندی اندازه گیری شده است. در حالت کلی، ابتدا نمونه به مدت ۵ دقیقه در شرایط پتانسیل باز (Open Circuit) قرار می گیرد تا پتانسیل خوردگی به دست آید. سپس اسکن آندی از پتانسیل خوردگی تا $0.3V$ vs SCE با سرعت اسکن $6V/h$ ادامه می یابد و سپس اسکن کاتدی (ری اکتیواسیون) شروع می شود تا پتانسیل خوردگی ادامه می یابد. منحنی های بدست آمده مورد آنالیز قرار می گیرند تا جریان اکتیواسیون و ری اکتیواسیون بدست آید. در تمام آزمایشات از محلول تازه استفاده شده است و هم چنین دمای محلول آزمایش به وسیله ترموستات در طول آزمایش کنترل شده تا در تمام مدت آزمایش دما ثابت باشد. نمونه هایی که در مورد آن ها آزمایش تکرار شد، مانند نمونه های اولیه آماده سازی نمونه مجددا با سمباده های ۸۰۰ و ۱۲۰۰ و سپس با پولیش آلومینا تا 0.3 تمام کاری شدند. نمونه هایی از فولاد ۳۰۴ و ۳۲۱ انتخاب شدند که بیشترین درجه حساسیت را از خود نشان دادند (دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و زمان ۱۲۰ دقیقه) و مطابق جدول ۴ آزمایشاتی جهت تعیین پارامترهای محیطی روی آنها انجام شده است. هم چنین دمش اکسیژن و نیتروژن به داخل یک ارلن شیشه ای حاوی محلول آزمایش که دارای یک ورودی و یک خروجی گاز می باشد، انجام شده است. به منظور کاهش pH نیز مقدار اسید سولفوریک در محلول اضافه گردید.

۳- نتایج و بحث

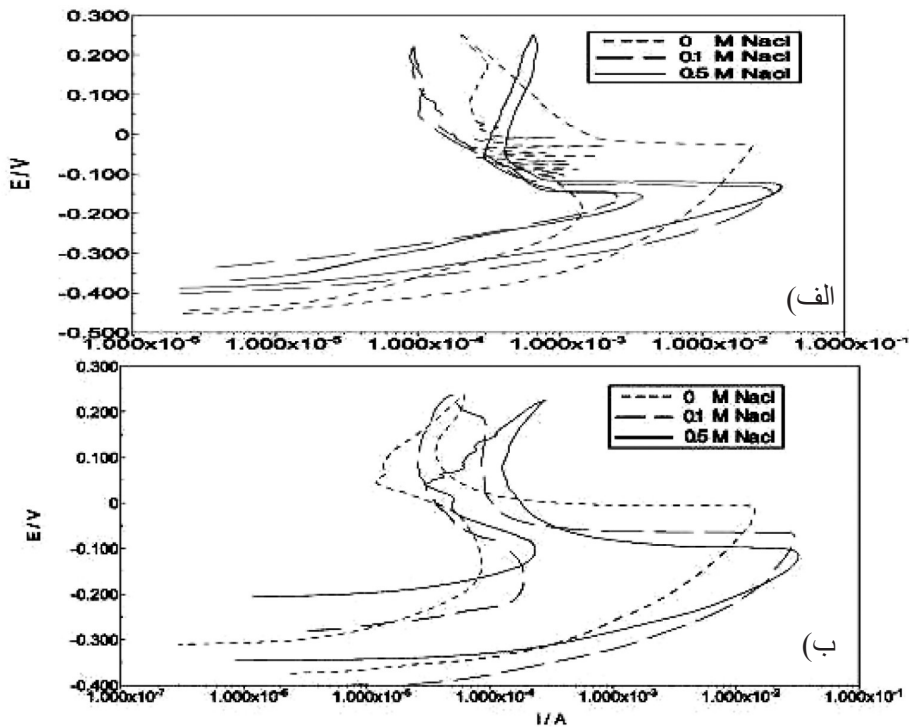
قبل از انجام آزمایش DLEPR و بررسی پارامترهای محیطی، آزمایش اسید اگزالیک به منظور اطمینان جهت حساس شدن نمونه ها انجام شده است و نتایج آن نشان دهنده حساس شدن نمونه ها در اثر عملیات حرارتی می باشد. شکل ۲ مقدار تجمع کاربید کرم در مرز دانه ها را برای هر یک از فولاد های حساس شده ۳۰۴ و ۳۲۱ را نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود در فولاد ۳۰۴ مقدار کاربید کرم بیشتری نسبت به فولاد ۳۲۱ در مرز دانه ها تشکیل

آندی را بشکند و ورود به مرحله ترانس پسیو زودتر انجام می شود، بنابراین محدوده پسیو کوچک تر می شود. زمانی که هم KSCN و هم NaCl در محلول موجود باشد، جریان های آندی و کاتدی هر دو افزایش می یابد. با توجه به نتایج بدست آمده از این آزمایش مشاهده می شود که با افزایش غلظت نمک طعام در نمونه های ۳۰۴ و ۳۲۱ افزایش استعداد به خوردگی بین دانه ای را خواهیم داشت که این افزایش در فولاد ۳۰۴ بیش از فولاد ۳۲۱ است.

آزمایش DLEPR برای کلیه نمونه ها دو مرتبه انجام شده اند که در صورت اختلاف زیاد بین نتایج، برای سومین مرتبه نیز تحت آزمایش قرار گرفته اند و از بین نتایج، آنهایی که به هم نزدیکتر بوده اند میانگین گرفته شده است. نتایج آزمایش DLEPR در جدول ۴ و شکل ۳ نشان دهنده اثر اضافه کردن نمک طعام (NaCl) به محلول آزمایش می باشد. در این آزمایش غلظت اسید سولفوریک ۰/۵M و غلظت KSCN برابر 0/01M می باشد. نمک طعام می تواند به وسیله یون فیلم پسیو تشکیل شده در مرحله

جدول ۴: اثر غلظت نمک طعام بر روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

نوع فولاد	NaCl (M)	I_a (mA/cm^2)	I_r (mA/cm^2)	Q_a (mc/cm^2)	Q_r (mc/cm^2)	I_r/I_a $\times 100$	Q_r/Q_a $\times 100$
۳۰۴	۰/۵	۲۹/۵۵	۳/۱۰۲	۲۸۳۹/۳۴۴	۲۷۷/۶۸۷	۱۰/۵	۹/۷۸۰
	۰/۱	۲۶/۶۴	۲/۶۰۲	۲۳۹۶/۱۰۸	۱۹۶/۷۹۵	۹/۷۷	۸/۲۲۳
	۰	۱۷/۷۳	۱/۲۸۱	۱۲۹۷/۴۹۶	۸۳/۶۳۴	۷/۲۳	۶/۴۴۶
۳۲۱	۰/۵	۲۴/۵۷	۰/۲۲۶	۲۳۷۹/۰۱۸	۲۰/۱۲۶	۰/۹۲۱	۰/۸۴۶
	۰/۱	۲۱/۶۶	۰/۱۸۸	۲۱۱۱/۵۶۷	۱۶/۴۴۹	۰/۸۷۰	۰/۷۷۹
	۰	۱۵/۴۹	۰/۰۸۹	۱۶۰۳/۲۵۸	۸/۶۴۱	۰/۵۶۰	۰/۵۳۹



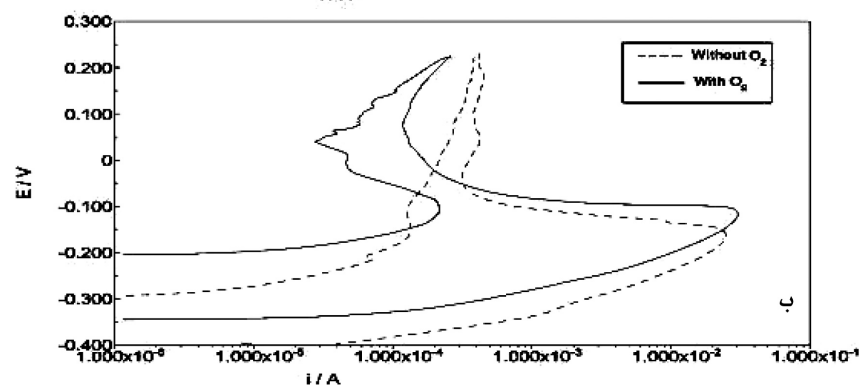
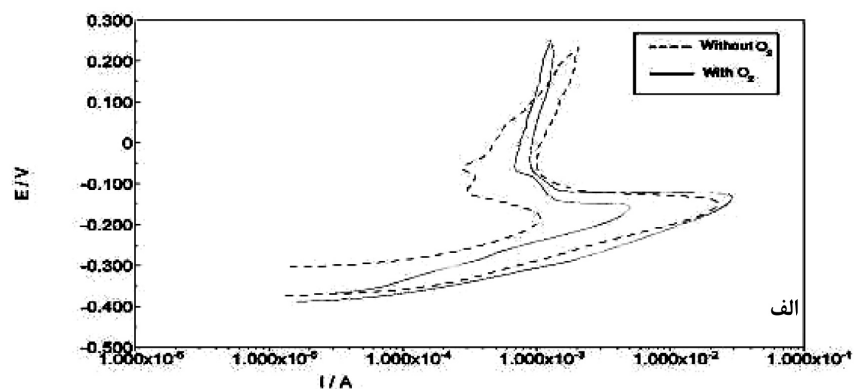
شکل ۳: اثر غلظت نمک طعام روی نمونه های فولاد (الف) ۳۰۴ (ب) ۳۲۱ در محلول آزمایش $5M H_2SO_4 + 0/01M KSCN$ در غلظتهای $0/1M NaCl-0/5M NaCl$ و بدون نمک طعام و سرعت اسکن $۰.۶V/h$.

به خوردگی بین دانه ای کمتر شده است. همانگونه که در نمودار دیده می شود لایه پسیو حتی در نبود اکسیژن تشکیل شده است اما با توجه به اینکه حتی در نواحی دارای کرم نیز لایه پسیو با ضخامت و پوشش مناسب تشکیل نمی شود لذا اختلاف ضخامت و پیوستگی لایه پسیو در نواحی فاقد کرم و نواحی کرم دار به حد اقل می رسد و خوردگی بین دانه ای که یک خوردگی موضعی است، کاهش می یابد هر چند که ممکن است خوردگی یکنواخت افزایش نیز داشته باشد. با توجه به نتایج بدست آمده از شکل ۵ و

همانطور که در جدول ۵ قابل مشاهده است، با خارج کردن اکسیژن موجود در محلول استعداد هر دو فولاد به خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد و جریان های آندی و برگشتی هر دو کاهش می یابند که کاهش جریان آندی در فولاد ۳۰۴ قابل توجه می باشد. هم چنین حلقه تشکیل شده از جریان برگشتی در هر دو نوع فولاد کوچکتر شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از شکل ۴ و جدول ۵ می توان اثر اکسیژن را در خوردگی بین دانه ای قابل توجه دانست، زیرا با خارج شدن اکسیژن استعداد فولادها

جدول ۵: اثر اکسیژن حل شده در محلول روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

نوع فولاد	O_2	I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	Q_a (mc/cm ²)	Q_r (mc/cm ²)	I_r/I_a ×۱۰۰	Q_r/Q_a ×۱۰۰
۳۰۴	اکسیژن دار	۲۹/۵۵	۳/۱۰۲	۲۸۳۹/۳۴۴	۲۷۷/۶۸۷	۱۰/۵	۹/۷۸۰
	بدون اکسیژن	۲۴/۲۱	۱/۱۱۲	۲۰۵۹/۲۲۸	۱۴۳/۹۴۰	۴/۵۴	۶/۹۹۱
۳۲۱	اکسیژن دار	۲۴/۵۷	۰/۲۲۶	۲۳۷۹/۰۱۸	۲۰/۱۲۶	۰/۹۲۱	۰/۸۴۶
	بدون اکسیژن	۲۱/۱۹	۰/۱۳۵	۱۹۸۵/۶۲۴	۱۱/۹۱۳	۰/۶۴	۰/۶۱۲



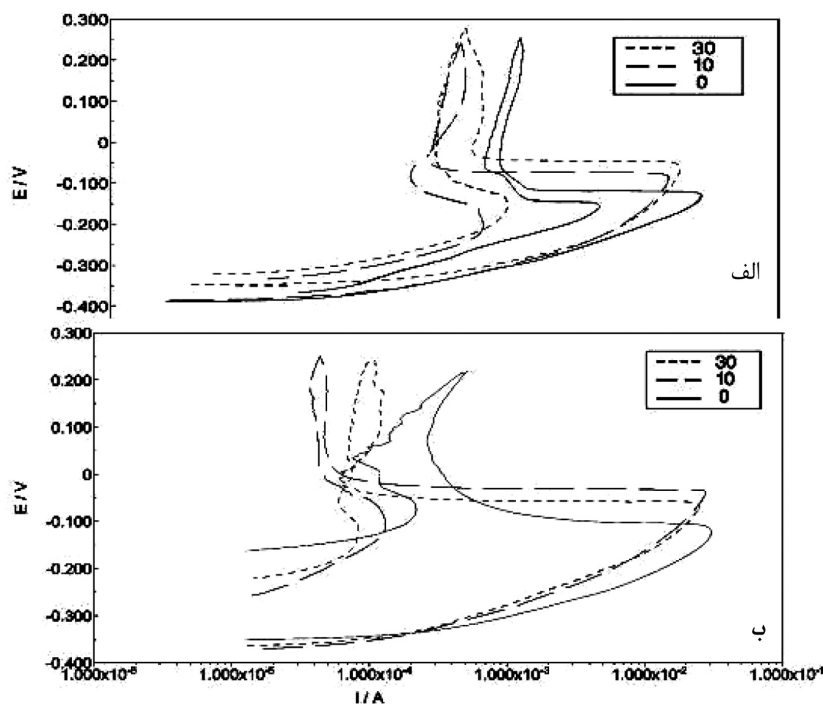
شکل ۴: اثر اکسیژن حل شده در محلول روی نمونه های فولاد (الف) ۳۰۴، (ب) ۳۲۱ در محلول آزمایش 0/5M NaCl + 5M H₂SO₄ + 0/01M KSCN در دو حالت اکسیژن دار و بدون اکسیژن و سرعت اسکن ۶۷/h.

بالا از خود نشان می دهد که این به دلیل تشکیل لایه محافظ خوب و چسبنده می باشد. بنابراین از آنجا که لایه پسیو تشکیل شده توسط فولاد ضدزنگ ۳۰۴ از لایه پسیو تشکیل شده توسط فولادهای ۳۲۱ ضعیف تر می باشد، بنابراین در سرعت های حرکت بالای محلول، این لایه مقداری تخریب می شود و باعث کم شدن مقاومت فولاد به خوردگی بین دانه ای می گردد. به طور کلی افزایش سرعت حرکت محلول به شکست فیلم پسیو برگشتی کمک می کند و با وجود سیلان محلول، شکست فیلم پسیو در جریان های کمتر امکان پذیر خواهد بود.

جدول ۶، فولاد ۳۰۴ در سرعت کم ۱۰ سانتی متر بر ثانیه به دلیل رسیدن اکسیژن و دیگر عناصر پسیو کننده به سطح فلز، زودتر پسیو شده و درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد. اما افزایش سرعت حرکت محلول باعث کنده شدن فیلم پسیو از سطح شده و حساسیت به خوردگی بین دانه ای بار دیگر افزایش می یابد اما این افزایش به مقدار قابل ملاحظه ای نیست. در فولاد ۳۲۱ با افزایش سرعت حرکت محلول، درجه حساسیت فولاد به خوردگی بین دانه ای کمتر می شود و مقاومت به خوردگی بین دانه ای حتی در سرعت های

جدول ۶: اثر سرعت حرکت محلول روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

نوع فولاد	سرعت حرکت محلول (cm/s)	I_a (mA/cm^2)	I_r (mA/cm^2)	Q_a (mc/cm^2)	Q_r (mc/cm^2)	$I_r/I_a \times 100$	$Q_r/Q_a \times 100$
۳۰۴	۰	۲۹/۵۵	۳/۱۰۲	۲۸۳۹/۳۴۴	۲۷۷/۶۸۷	۱۰/۵	۹/۷۸۰
	۱۰	۱۵/۵۹	۰/۶۸۲	۱۷۹۲/۶۵۳	۹۱/۹۶۰	۴/۳۸	۵/۱۳۱
	۲۰	۱۷/۰۸	۰/۹۲۵	۱۸۴۵/۲۱۱	۱۰۸/۱۲۹	۵/۴۲	۵/۸۶۶
	۳۰	۱۷/۷۴	۱/۰۳	۱۸۹۹/۹۶۱	۱۱۸/۱۷۷	۵/۸۶	۶/۲۲۲
۳۲۱	۰	۲۴/۵۷	۰/۲۲۶	۲۳۷۹/۰۱۸	۲۰/۱۲۶	۰/۹۲۱	۰/۸۴۶
	۱۰	۲۲/۱۵	۰/۱۱۲	۲۱۱۲/۱۷۹	۱۱/۶۱۶	۰/۵۱	۰/۵۵۵
	۲۰	۱۹/۸۸	۰/۰۹۱	۱۹۷۴/۸۳۲	۱۰/۰۷۱	۰/۴۶	۰/۵۱۱
	۳۰	۲۰/۲۲	۰/۰۸۴	۲۰۱۰/۰۱۵	۹/۸۴۹	۰/۴۲	۰/۴۹۲



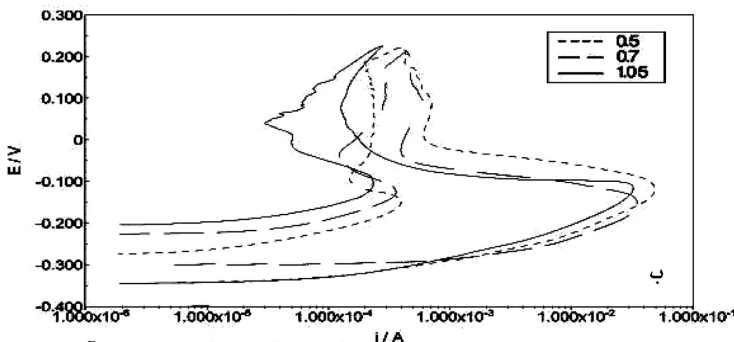
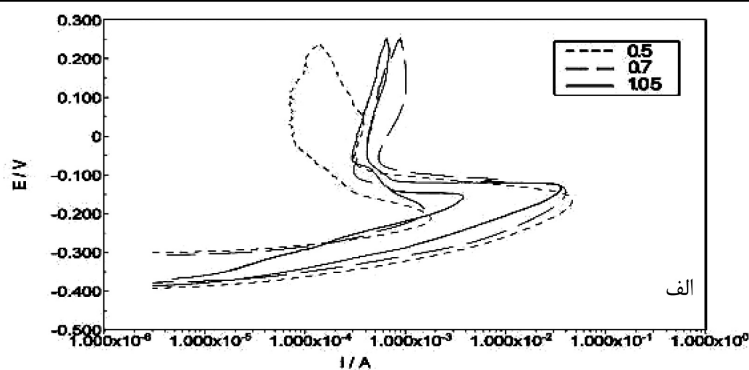
شکل ۵: اثر سرعت حرکت محلول روی نمونه های الف (۳۰۴، ب) ۳۲۱ در محلول 0/5M NaCl+ 5M H₂SO₄ + 0/01M KSCN در سرعت های ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ سانتی متر بر ثانیه و سرعت اسکن ۶V/h.

حساسیت به خوردگی بین دانه ای افزایش می یابد. با توجه به اینکه فولاد زنگ نزن ۳۲۱ دارای عنصر پایدار کننده می باشد و با توجه به شکل ۲ مقدار کاربرد تشکیل شده در این فولاد در شرایط دما و زمان یکسان بسیار کمتر از فولاد ۳۰۴ می باشد. لذا طبق استاندارد ASTM A262 آزمایش A ساختار فولاد ۳۲۱ از نوع Dual و فولاد ۳۰۴ از نوع Ditch می باشد. افزایش غلظت باعث افزایش هر دوی و می شود. هم چنین با تبدیل ساختار Dual به Ditch تغییرات زیادی در مشاهده نمی شود اما مقدار کمی افزایش در قابل رؤیت است. پس به طور کلی با کاهش pH خوردگی بین دانه ای و نسبت جریانها در فولاد ۳۰۴ با ساختار Ditch افزایش بیشتری داشته است.

با کاهش pH جریان بحرانی برای رسیدن به منطقه پسیو افزایش می یابد و پسیو شدن مشکل می شود. عامل دیگری که روی پسیو شدن تأثیر دارد، غلظت KSCN می باشد که با افزایش غلظت KSCN نیز جریان برای پسیو شدن افزایش می یابد و اثر KSCN روی افزایش این جریان بیش از غلظت اسید سولفوریک می باشد. با توجه به اثر توأم NaCl و H₂SO₄ در این آزمایش افزایش در جریان آندی و برگشتی مشاهده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده از جدول ۷ و شکل ۶ با کاهش pH، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای فولاد ۳۰۴، در حالت pH برابر ۰/۷ کاهش یافته و سپس با افزایش غلظت اسیدسولفوریک به pH = 5/0 (M5/1) مجدداً درجه حساسیت افزایش می یابد. در فولاد ۳۲۱ با کاهش pH، درجه

جدول ۷: اثر PH روی خوردگی بین دانه ای فولادهای ضد زنگ ۳۰۴ و ۳۲۱ با استفاده از آزمایش DLEPR

نوع فولاد	غلظت اسید M	PH	I_a (mA/cm ²)	I_r (mA/cm ²)	Q_a (mc/cm ²)	Q_r (mc/cm ²)	I_r/I_a ×۱۰۰	Q_r/Q_a ×۱۰۰
۳۰۴	۰/۵	۱/۰۵	۲۹/۵۵	۳/۱۰۲	۲۸۳۹/۳۴۴	۲۷۷/۶۸۷	۱۰/۵	۹/۷۸۰
	۱	۰/۷	۳۰/۷۷	۱/۳۲۰	۳۱۹۲/۲۹۸	۱۳۱/۲۰۳	۴/۹۲	۴/۱۱۲
	۱/۵	۰/۵	۳۱/۲۵	۱/۸۳۷	۳۲۷۸/۸۱۲	۱۷۱/۴۸۱	۵/۸۸	۵/۲۳۲
۳۲۱	۰/۵	۱/۰۵	۲۴/۵۷	۰/۲۲۶	۲۳۷۹/۰۱۸	۲۰/۱۲۶	۰/۹۲۱	۰/۸۴۶
	۱	۰/۷	۲۵/۹۸	۰/۳۲۹	۲۴۴۵/۹۲۶	۲۴/۷۰۳	۱/۲۷	۱/۰۱۱
	۱/۵	۰/۵	۲۷/۰۵	۰/۳۸۱	۲۵۷۸/۵۶۸	۳۱/۴۵	۱/۴۱	۱/۲۲۷



شکل ۶: اثر pH روی نمونه های فولاد الف (۳۰۴، ب) ۳۱۶، ج) ۳۲۱ در محلول آزمایش 5M NaCl + 0/01M KSCN در pH های اسیدی ۰/۵ و ۰/۷ و سرعت اسکن ۰/۶ V/h.

نتیجه گیری

خوردگی بین دانه ای کاهش می یابد و با افزایش سرعت حرکت، درجه حساسیت به خوردگی بار دیگر افزایش می یابد. در فولاد ۳۲۱، با افزایش سرعت خوردگی، درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای کم می شود. پس فولاد ۳۲۱ مقاومت خوبی در سرعت های بالا نسبت به خوردگی بین دانه ای از خود نشان می دهد. با افزایش غلظت اسید سولفوریک در محلول نمک دار و کاهش pH افزایش جریان های آندی و برگشتی مشاهده شده است. به طور کلی با کاهش pH درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای فولاد های ۳۰۴ و ۳۲۱ افزایش می یابد.

افزایش غلظت نمک طعام در محلول باعث افزایش استعداد به خوردگی بین دانه ای فولادهای ۳۰۴ و ۳۲۱ می شود و از آنجا که NaCl شامل یون مهاجم می باشد پسو شدن را مشکل می کند و باعث افزایش در جریان آندی و جریان برگشتی می شود. با خارج کردن اکسیژن حل شده در محلول همراه با نمک طعام، به دلیل کاهش جریان های آندی و کاتدی درجه حساسیت به خوردگی بین دانه ای این فولادها نیز کاهش می یابد. همچنین کاهش جریان آندی در فولاد ۳۰۴ قابل توجه تر می باشد. در فولاد ۳۰۴ با افزایش سرعت حرکت محلول نمک دار، ابتدا در سرعت کم استعداد به

منابع

- [1] V.Cihal, 1984, Intergranular Corrosion of Steels and Alloys, Elsevier Science.
- [2] M.G.Fontana, N.D.Greene, Corrosion Engineering, 1967.
- [3] ASTM A262-91: Standard Practice for Detecting to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steel.
- [4] V.Cihal, R. Stefec, On the development of the electrochemical potentiokinetic method, Electrochimica Acta, vol.46, 2001, Pp.3867-3877.
- [5] W.L.Clarke, W.M. Romero, J.C. Danko, 1977, in Corrosion77, reprint no 180, National Association of Corrosion Engineers.
- [6] A.Desestret, P. Guiraldenq, M. Froment, in 23rd Meeting of I.S.E., Stockholm, 1972.
- [7] V.M.Knyazheva, Zashch. Metall., vol.4, 1972, Pp. 420.
- [8] J.C.Charbonier, IRSID COS Report, No: 74/58, 1974.
- [9] F.Umemura, M. Akashi, T. Kawamoto, Boshoku Gijutsu, Corrosion Engineering (Jpn.), 1980, Vol. 29, Pp. 163.
- [10] A.Borella, A. Mignone, Br. Corrosion journal, Vol. 17, 1982, Pp. 176.
- [11] A.P.Majidi, M.A. Streicher, Corrosion vol.40, 1984, Pp.584.
- [12] N.Lopez, M. Cid, M. Puiggali, I. Azkarate, A. Pelayo, Application of double loop electrochemical potentiodynamic reactivation test to austenitic and duplex stainless steels, Materials Science and Engineering, Vol. 229, 1997, Pp.123-128