

تأثیر عملیات حرارتی حساس شدن و پرداخت سطح بر خواص لایه پسیو فولاد زنک نزن دوپلکس SAF 2205

خشیار مرشد بهبهانی^۱، محمود پاکشیر^{۲*}، پوریا نجفی سیار^۳، نیکا ذاکرین^۴

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

۲- استاد، دانشگاه شیراز، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۳- استادیار، دانشگاه شیراز، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۴- کارشناسی، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*عهده دار مکاتبات: pakshir@shirazu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۳۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۱۸)

چکیده: در این پژوهش، خواص لایه پسیو فولاد زنک نزن دوپلکس SAF 2205 در محلول اسید سولفوریک و درجه حساس شدن آنها (پس از ۱ و ۵ ساعت عملیات حرارتی) با استفاده از آزمون راکتیواسیون پتانسیو کینتیک الکتروشیمیایی دو حلقه (DLEPR) مورد ارزیابی قرار گرفت که همخوانی خوبی با نتایج حاصل از آزمون اچ هیدروکسید سدیم برای طبقه بندی ساختار فولادهای زنک نزن دوپلکس داشت. همچنین، آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک به منظور تعیین محدوده پتانسیل پسیو در نمونه های آنیل محلولی و حساس شده صورت پذیرفت. پلاریزاسیون سیکلی اعمالی در شاخه آندی آلیاژ حساس شده با زبری سطح مختلف، سودمندی یکنواختی و کم بودن زبری سطح بر افزایش مقاومت لایه پسیو را نشان داد. به منظور ارزیابی دانسیته عیوب نقطه ای لایه پسیو فولاد زنک نزن، آنالیز موت-شاتکی انجام شد تا غلظت دهنده های الکترون در سطح تعیین گردید. نتایج نشان داد که کاهش زبری سطح، کاهش درجه حساس شدن و افزایش تعداد سیکل های پلاریزاسیون باعث کاهش دانسیته عیوب سطحی تا ۴۴ درصد خواهد شد. از همین رو، هر چه درجه حساس شدن و زبری سطح بیشتر باشد، لایه پسیو آلیاژ در اثر تشکیل فاز سیگما و کاهش میکروپیل های موجود در سطح معیوب تر خواهد بود.

واژه های کلیدی:

فولاد زنک نزن دوپلکس SAF 2205، لایه پسیو، پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک، راکتیواسیون پتانسیو کینتیک الکتروشیمیایی دو حلقه (DLEPR)، آنالیز موت-شاتکی.

۱- مقدمه

حفره ای را همزمان دارا بوده که به دلیل تعادل فازی بین فازها می باشد [۱، ۲]. عملیات حرارتی در بازه دمایی 400°C تا 1000°C موجب خوردگی بین دانه ای این دسته از فولادها گردیده و موجب تشکیل فازهای کاربید کروم، نیتريد کروم و فازهایی مانند سیگما و کای می شود [۳-۴].

فولادهای زنک نزن دوپلکس، آلیاژهای پایه آهنی دربرگیرنده ساختار دوفازی شامل آستنیت و فریت بوده که درصد فازها در آن تقریباً با یکدیگر برابر می باشد. این گروه از فولادهای زنک نزن، خواص کاربردی فولادهای زنک نزن فریتی و آستنیتی مانند استحکام کششی بالا، چقرمگی مطلوب، شکل پذیری و جوشکاری مناسب، مقاومت بالا به خوردگی یکنواخت و

حساس شدن در نمونه‌ها ایجاد گردد تا تأثیر آن بر رفتار خوردگی فولادهای دوپلکس با توجه به خواص لایه پسیو مورد بررسی قرار گیرد. سپس، زبری سطح به عنوان یکی از عوامل مهم بر مقاومت به خوردگی لحاظ گردیده و نمونه‌های آنیل محلولی و حساس شده با پرداخت سطح متفاوت، با استفاده از پلاریزاسیون سیکلی در محلول اسید سولفوریک تحت روبش پتانسیل قرار داده شد تا لایه پسیو در تعداد سیکل متفاوت بر روی سطح تشکیل گردد.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن دوپلکس SAF 2205 ابعاد $1 \times 1 \times 1$ سانتیمتر و ترکیب شیمیایی نشان داده شده در جدول (۱)، به مدت ۱ ساعت در دمای 105°C آنیل محلولی گردیده و سپس در دمای 725°C به مدت ۱ و ۵ ساعت حساس شده و بلافاصله در آب کوئچ شدند.

جدول (۱): درصد وزنی عناصر در فولاد زنگ‌نزن دوپلکس SAF 2205

کربن	کروم	نیکل	مولیبدن	مس
۰/۰۲۳	۲۲/۳۰	۵/۴۲	۳/۱۳	۰/۱۷
منگنز	نیترژن	سیلیسیم	آهن	
۱/۴۷	۰/۱۹	۰/۴۶	Bal.	

تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات (Iviumstat A32700) در محلول "۵/۰ مولار اسید سولفوریک" در دمای 30°C صورت پذیرفتند. میله پلاتینی و الکتروده نقره/کلرید نقره به ترتیب به عنوان الکتروده کمکی و الکتروده مرجع مورد استفاده قرار داده شد. آزمون DLEPR با روبش پتانسیل از $-0/4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ تا $0/35 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ توسط روبش آندی با نرخ $1/6 \text{ mV/s}$ صورت گرفته و سپس جهت روبش در جهت کاتدی معکوس گردیده و تا پتانسیل اولیه ادامه می‌یابد. این نکته بایستی ذکر گردد که هدف از انجام آزمون DLEPR، تنها تعیین میزان حساس شدن نمونه‌ها بوده و بررسی پارامترهای مختلف در این آزمون، مدنظر نمی‌باشد. به منظور تأیید

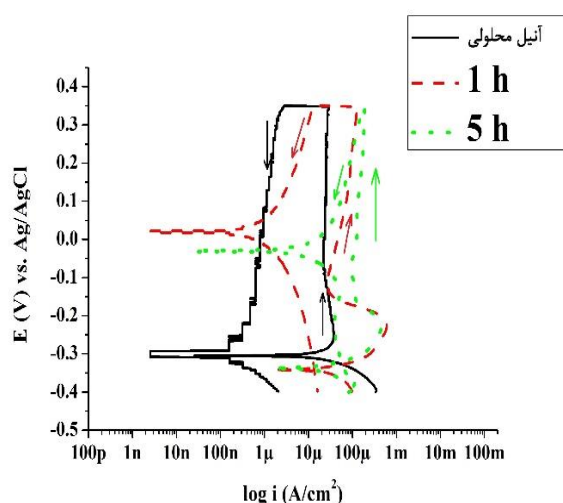
فولادهای زنگ‌نزن به دلیل تشکیل فیلم پسیو محافظ از مقاومت به خوردگی بالایی برخوردار هستند. با این وجود، تخریب فیلم پسیو موجب خوردگی‌های موضعی مانند خوردگی بین‌دانه‌ای می‌گردد [۵]. خوردگی بین‌دانه‌ای فولادهای زنگ‌نزن به طور مرسوم توسط روش‌های شیمیایی [۶] یا روش‌های الکتروشیمیایی مانند آزمون راکتیواسیون پتانسیو کینتیک الکتروشیمیایی تک حلقه [۷]، راکتیواسیون پتانسیو کینتیک الکتروشیمیایی دو حلقه [۸] یا طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی [۹-۱۱] مورد ارزیابی قرار می‌گیرند.

خوردگی موضعی فولادهای زنگ‌نزن با انجام پلاریزاسیون سیکلی (پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک سیکلی) در محیط‌های قلیایی و اسیدی به دلیل تشکیل لایه پسیو به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد [۱۲-۱۳]. لایه پسیو می‌تواند به دو صورت: طبیعی و مصنوعی، تشکیل گردد که حالت دوم، در نتیجه پتانسیل آندی اعمالی به ماده در حالت پلاریزاسیون سیکلی بوده و مقاومت به خوردگی بالاتری دارد [۱۴].

پرداخت سطحی (زبری سطح) تأثیر بسزایی بر رفتار خوردگی آلیاژها دارد. در برخی آلیاژها مانند فولاد نرم و آلیاژ منیزیم AE44، مقاومت به خوردگی با افزایش زبری سطح افزایش یافته است [۱۵-۱۶]، اما در آلیاژهای تیتانیوم و مس، عکس این موضوع مشاهده شده است [۱۷-۱۸]. بنابراین پرداخت سطح بر روی تمایل به خوردگی آلیاژها مؤثر بوده و می‌توان بین دانسیته عیوب نقطه‌ای در فیلم پسیو و زبری سطح ارتباط برقرار نمود.

فیلم پسیو موجود بر فولادهای زنگ‌نزن به دلیل طبیعت غیراستوکیومتری آن، دارای خواص نیمه‌هادی می‌باشد. آنالیز موت-شاتکی به عنوان مهم‌ترین روش جهت بررسی خواص نیمه‌هادی لایه پسیو شناخته می‌شود که با استفاده از آن می‌توان دانسیته عیوب نقطه‌ای در فیلم را مورد بررسی قرار داد [۱۹-۲۱]. از همین رو، در این تحقیق، تأثیر همزمان عملیات حرارتی حساس شدن و زبری سطح بر خواص لایه پسیو فولاد زنگ‌نزن دوپلکس مورد بررسی قرار داده شده است. برای این منظور، نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی قرار گرفته تا درجات مختلفی از

نسبت دانسیته جریان راکتیوآسیون (I_r) یا حداکثر جریان در روبش کاتدی یا برگشت) به دانسیته جریان اکتیوآسیون (I_a) یا حداکثر جریان در روبش کاتدی یا رفت) تعریف می‌گردد که نتایج حاصل در جدول (۲) نشان داده شده است. چنانچه درصد حساس شدن کمتر از ۱٪ باشد، نمونه را غیرحساس شده و در غیر این صورت، نمونه حساس شده در نظر گرفته می‌شود [۲].



شکل (۱): منحنی DLEPR فولاد SAF 2205 تحت عملیات حرارتی حساس شدن در دمای 725°C در محلول اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار

جدول (۲): درجه حساس شدن نمونه‌های فولاد SAF 2205 در محلول اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار

زمان حساس شدن	آنیل محلولی	۱ ساعت (725°C)	۵ ساعت (725°C)
Ir (A/cm^2)	$1/563 \times 10^{-6}$	$8/740 \times 10^{-6}$	$5/080 \times 10^{-6}$
Ia (A/cm^2)	$3/810 \times 10^{-4}$	$6/020 \times 10^{-4}$	$4/591 \times 10^{-4}$
درصد حساس شدن	۰/۴۱	۱/۴۵	۱۱/۰۷

همان گونه که در جدول (۲) مشاهده می‌گردد، افزایش زمان عملیات حرارتی موجب افزایش درجه حساس شدن در نمونه‌ها

نتایج حاصل از آزمون DLEPR، نمونه‌ها مطابق با آزمون ASTM A923 (روش آزمون A) [۲۲] مورد ارزیابی قرار داده شدند. سپس آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش پتانسیل 1 mV/s از پتانسیل $-0/3$ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) تا پتانسیل $1/2 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ انجام شد تا منطقه پسیو برای فولادهای مورد بررسی تعیین شود.

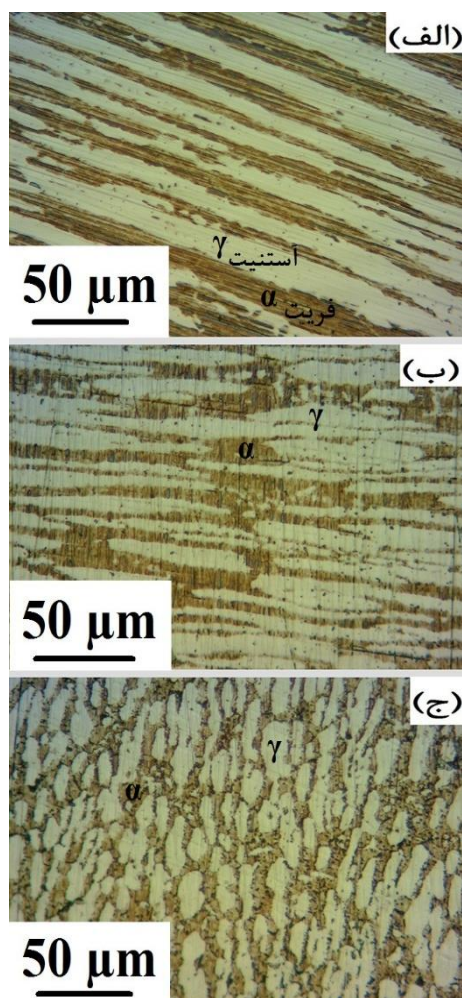
پلاریزاسیون سیکلی در ناحیه پسیو که توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مشخص گردیده بود، انجام شد. برای این منظور، نمونه‌های آنیل محلولی و حساس شده با پرداخت سطحی توسط سنباده ۱۸۰، ۸۰۰ و ۳۰۰۰ (با زبری متوسط سطح به ترتیب برابر با ۰/۶۷، ۰/۲۱ و ۰/۰۲ میکرومتر، اندازه‌گیری شده Mitutoyo Sufstest 201) با نرخ روبش 50 mV/s در محدوده ناحیه پسیو تا ۱۰۰ سیکل تحت روبش پتانسیل قرار گرفته و نتایج حاصل در سیکل‌های ۵، ۲۰ و ۱۰۰ مورد بررسی قرار گرفت. سپس آزمون موت-شاتکی در فرکانس ۱۰۰۰ هرتز، دامنه پتانسیل 10 mV و توسط روبش کاتدی پتانسیل با نرخ 25 mV/s از پتانسیل $0/9$ تا $-0/4$ نسبت به الکتروود مرجع صورت پذیرفت.

پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از تفرق سنج Bruker D8 با استفاده از اشعه $\text{Cu K}\alpha$ و نرخ اسکن $5^{\circ} \text{ min}^{-1}$ صورت پذیرفت. تحلیل کلیه نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از نرم افزار IviumSoft انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آزمون راکتیوآسیون پتانسیوکینتیک الکتروشیمیایی دو حلقه

نمودار آزمون DLEPR فولادهای زنگ‌زن SAF 2205 با درجات مختلفی از حساس شدن در شکل (۱) نشان داده شده است. ابتدا نمونه‌ها با استفاده از روبش آندی از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل $0/35 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ در محلول اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار تحت روبش آندی قرار گرفته و سپس جهت روبش تا پتانسیل اولیه، معکوس گردید. درصد حساس شدن نمونه‌ها به صورت

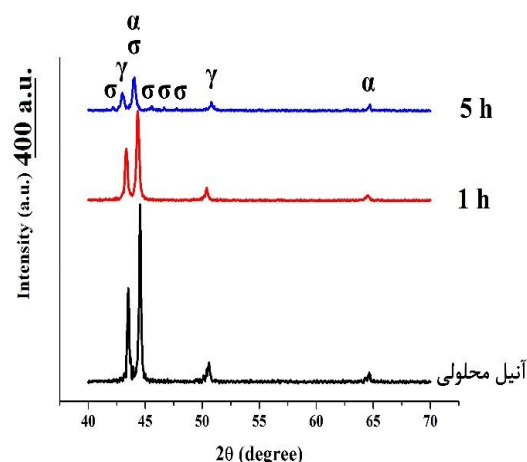


شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ نوری ($\times 500$) حاصل از آزمون اچ در محلول سدیم هیدروکسید (ASTM A923) برای عملیات حرارتی حساس شدن در 725°C به مدت: (الف): آنیل محلولی، (ب): ۱ ساعت و (ج): ۵ ساعت

نتایج حاصل از آزمون اچ محلول هیدروکسید سدیم مطابق با استاندارد ASTM A923 در شکل (۳) نشان داده شده است که با نتایج حاصل از آزمون DLEPR همخوانی دارد، بدین صورت که نمونه آنیل محلولی دارای ساختار بدون تغییر بوده و حساس نشده است، اما نمونه با ۱ ساعت عملیات حرارتی حاکی از احتمال ساختار حساس شده بوده و نمونه با ۵ ساعت عملیات حرارتی حساس گردیده و درون فاز فریت (نواحی قهوه‌ای رنگ)، لکه‌هایی مشاهده می‌شود. بنابراین مطابق با استاندارد، تنها نمونه آنیل محلولی به عنوان ساختار غیر حساس شناخته می‌گردد.

گردیده و فولاد زنگ‌نزن دوپلکس با قرارگیری در دمای 725°C به مدت ۱ و ۵ ساعت، حساس گردیده که به تخلیه نواحی مجاور مرزدانه از کروم و تشکیل کاربید کروم مرتبط است؛ اما نمونه آنیل محلولی، غیر حساس بوده که به زمان ناکافی برای نفوذ اتم‌های کربن جهت تشکیل کاربید کروم در اثر کوئنچ بازمی‌گردد که این موضوع با استفاده از XRD مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه‌ها در شکل (۲)، نمونه آنیل محلولی فاقد فاز سیگما (σ) بوده و فقط فاز آستنیت (γ) و فریت (α) قابل مشاهده می‌باشد که با انجام عملیات حرارتی حساس شدن و افزایش زمان نگهداری در دمای 725°C ، پیک‌های مربوط به فاز سیگما ظاهر گردیده است. این موضوع به دلیل استحاله یوتکتوئید و تجزیه فاز فریت به فازهای سیگما و آستنیت ثانویه بوده که همزمان موجب تخلیه مرزدانه‌ها از کروم و تشکیل کاربید کروم می‌گردد [۲۳].

درجه حساس شدن محاسبه شده در محلول اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار در این پژوهش در مقایسه با مقادیر حاصل از آزمون DLEPR اصلاح شده [۲، ۲۴] کمتر بوده که علت آن، وابستگی آزمون DLEPR به پارامترهای مختلف از جمله ترکیب شیمیایی آلیاژ، دمای محلول و ترکیب الکترولیت است [۲۵]. با این وجود، نتایج حاصل به خوبی نمونه‌ها را از نظر میزان حساس شدن تفکیک نموده است.



شکل (۲): XRD فولاد زنگ‌نزن SAF 2205 برای نمونه آنیل محلولی و نمونه‌های حساس شده در دمای 725°C به مدت ۱ و ۵ ساعت

یکدیگر نمی‌باشند، بدین صورت که با افزایش پتانسیل، رفتار القایی در فرکانس‌های پایین مشاهده می‌گردد که حاکی از جدایش لایه پسیو در نواحی مجاور مرزخانه می‌باشد [۲].

۳-۳- پلاریزاسیون سیکلی

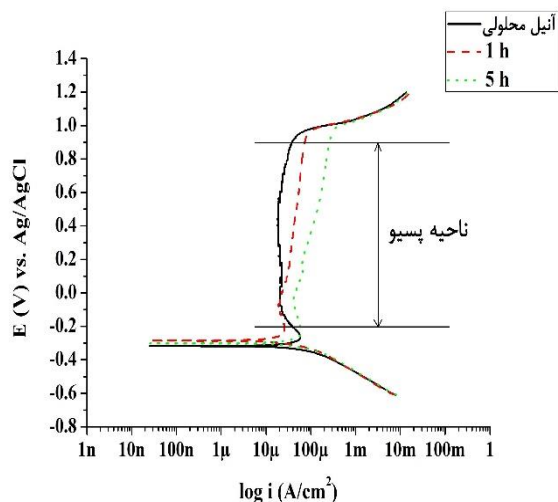
پلاریزاسیون سیکلی برای نمونه‌های فولاد زنگ‌زن SAF 2205 در محدوده پتانسیل ناحیه پسیو که توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک تعیین گردیده بود، انجام شد تا لایه پسیو بر روی سطح فولاد تشکیل گردد. برای این منظور، نمونه‌ها با سه زبری سطح متفاوت (سنباده ۱۸۰، ۸۰۰ و ۳۰۰۰) در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۹ ولت به صورت سیکلی تحت روبش پتانسیل قرار داده شده و نتایج حاصل برای سیکل‌های ۵، ۲۰ و ۱۰۰ مورد بررسی قرار گرفت (شکل (۵)).

همان گونه که در شکل (۵) مشاهده می‌گردد، در تمامی حالات مورد بررسی، نمونه فولاد زنگ‌زن که به مدت ۵ ساعت تحت عملیات حرارتی حساس شدن قرار گرفته، دارای حداکثر دانسیته جریان عبوری از لایه پسیو در آزمون پلاریزاسیون سیکلی می‌باشد که حاکی از تأثیر حساس شدن بر تشکیل لایه پسیو معیوب بر سطح نمونه است.

با افزایش تعداد سیکل‌های پلاریزاسیون در ناحیه پسیو از ۵ سیکل (شکل (۵): الف، ب، ج) به ۲۰ سیکل (شکل (۵): د، ه، و)، حلقه‌های کوچکتری تشکیل گردیده که بیانگر افزایش مقاومت لایه پسیو در برابر خوردگی در اثر کاهش عبور جریان از لایه پسیو می‌باشد.

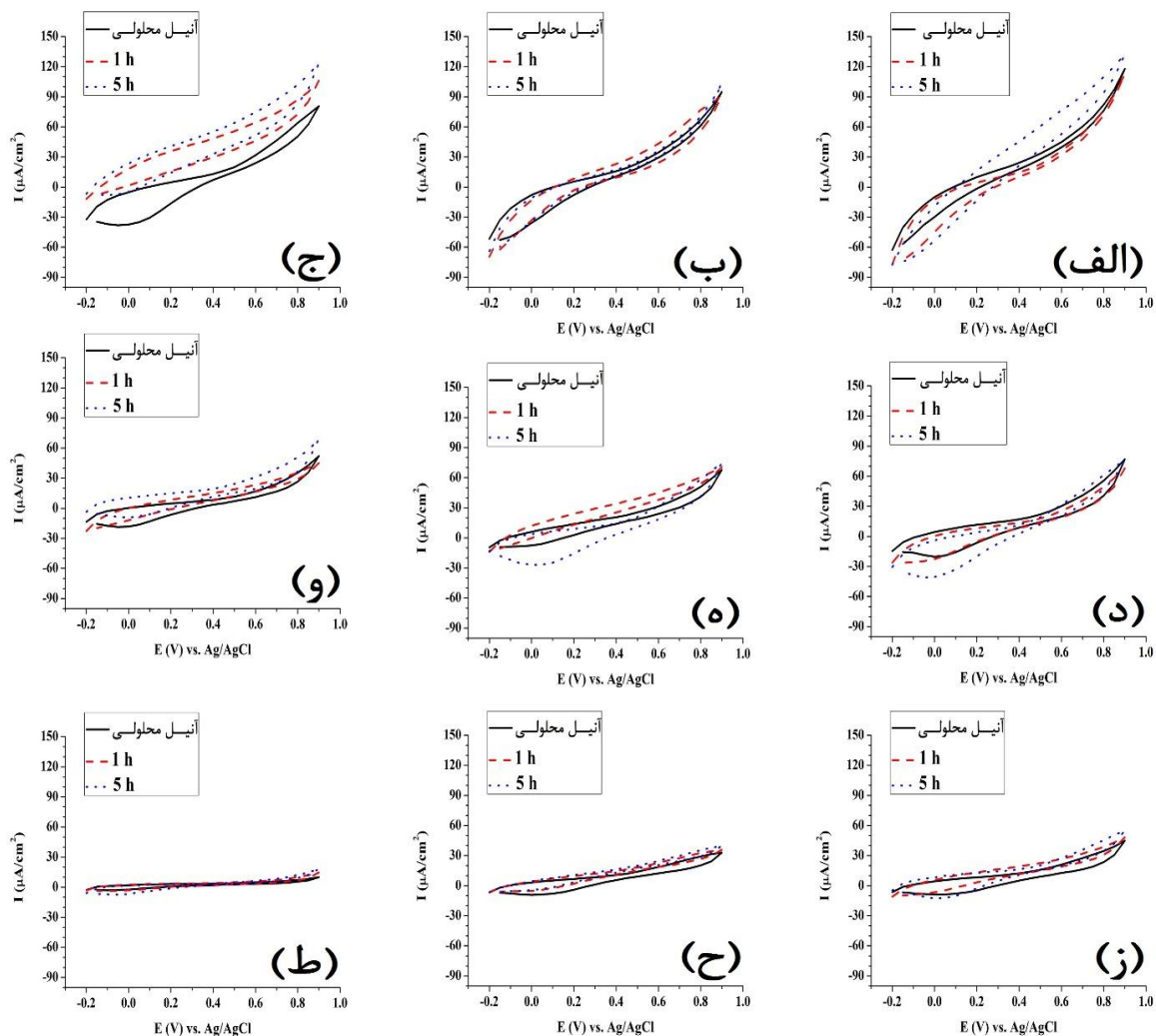
۳-۲- پلاریزاسیون آندی

منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه‌های فولاد زنگ‌زن SAF 2205 در شکل (۴) نشان داده شده است.



شکل (۴): پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌زن SAF 2205 با درجات مختلفی از حساس شدن در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار

همان طور که مشاهده می‌شود، رفتار اکتیو برای هر سه نمونه وجود داشته و ناحیه ترانس پسیو در پتانسیل‌های آندی بالا قابل مشاهده است؛ بدین صورت که ناحیه اکتیو در محدوده پتانسیل مدار باز تا ۰/۲- ولت، ناحیه پسیو در محدوده پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۹ ولت و ناحیه ترانس پسیو در پتانسیل‌های بالاتر از ۰/۹ ولت قرار گرفته است. همچنین، دانسیته جریان در شاخه آندی با افزایش میزان حساس شدن، افزایش یافته که می‌تواند به دلیل کاهش مقاومت به خوردگی در نواحی اطراف مرزخانه‌ها باشد. در اثر حساس شدن در فولادهای زنگ‌زن دوپلکس، فاز فریت طی استحالته یوتکتوئید به فاز سیگما و آستنیت ثانویه تجزیه گردیده و نواحی اطراف مرزخانه نیز از کروم تخلیه می‌گردند [۲۳]. این موضوع سبب می‌گردد تا توانایی فولاد زنگ‌زن در ایجاد لایه پسیو یکنواخت کاهش یافته و دانسیته جریان در ناحیه پسیو افزایش یابد. در پتانسیل‌های اعمالی بالا در ناحیه ترانس پسیو، دانسیته جریان به شدت افزایش یافته و نمونه‌ها بدون استفاده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی [۲۶]، قابل تفکیک از



شکل (۵): نمودار پلاریزاسیون سیکلی فولاد زنگ‌نزن SAF 2205 در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک: (الف) - ۵ سیکل - سنباده ۱۸۰، (ب) - ۵ سیکل - سنباده ۱۸۰، (ج) - ۵ سیکل - سنباده ۳۰۰۰، (د) - ۲۰ سیکل - سنباده ۱۸۰، (ه) - ۲۰ سیکل - سنباده ۸۰۰، (و) - ۲۰ سیکل - سنباده ۳۰۰۰، (ز) - ۱۰۰ سیکل - سنباده ۱۸۰، (ح) - ۸۰۰ سیکل - سنباده ۳۰۰۰، (ط) - ۱۰۰ سیکل - سنباده ۸۰۰ و ۱۰۰ سیکل - سنباده ۳۰۰۰

ایجاد لایه پسیو یکنواخت به دلیل افزایش میکروپیل‌های موجود بر سطح بوده که تمایل به خوردگی یکنواخت و تشکیل لایه پسیو پایدار و محافظ را افزایش داده [۲۷] و مقاومت به خوردگی بیشتر می‌گردد. بنابراین مشاهده می‌شود که فولاد زنگ‌نزن دوپلکس آنیل محلولی که با استفاده از کاغذ سنباده ۳۰۰۰ پرداخت سطحی شده و ۱۰۰ سیکل تحت پلاریزاسیون سیکلی قرار گرفته، کمترین دانسیته جریان عبوری و همچنین کمترین محدوده جریان عبوری از لایه پسیو را دارا بوده و از بالاترین مقاومت به خوردگی برخوردار است.

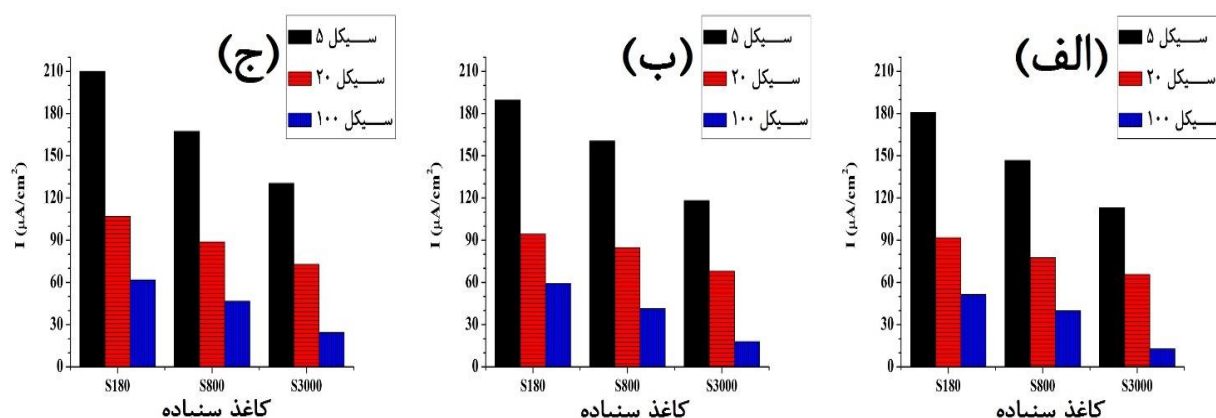
با افزایش تعداد سیکل به ۱۰۰ (شکل (۵): ز، ح، ط)، حلقه‌های ایجاد شده بسیار کوچکتر گردیده و بنابراین مقاومت به خوردگی به شدت افزایش می‌یابد که این موضوع، با استفاده از شکل (۶) نشان داده شده است. مطابق شکل (۶)، بازه جریان عبوری از نمونه‌ها با افزایش تعداد سیکل‌ها کاهش یافته و در ۱۰۰ سیکل به حداقل مقدار خود می‌رسد. از سوی دیگر، مشاهده می‌شود که با کاهش زبری سنباده (از سنباده ۱۸۰ به ۳۰۰۰)، محدوده جریان عبوری از نمونه‌ها نیز کاهش یافته و در نتیجه، مقاومت به خوردگی بهبود می‌یابد که این امر می‌تواند به علت افزایش توانایی آلیاژ در

۳-۴- آنالیز موت-شاتکی

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

که در آن C_{SC} و C_H به ترتیب ظرفیت خازن فضای بار و ظرفیت خازن هلمهولتز می‌باشد.

خاصیت نیمه‌هادی فیلم‌های پسیو حاصل بر روی سطح مواد فلزی که در الکترولیت غوطه گردیده‌اند را می‌توان با اندازه‌گیری ظرفیت خازن در فصل مشترک حاصل به عنوان تابعی از پتانسیل اعمالی، مورد بررسی قرار داد. ظرفیت خازنی اندازه‌گیری شده (C) در فصل مشترک بین فیلم اکسیدی و الکترولیت را می‌توان مطابق با معادله (۱) تعریف نمود.



شکل (۶): نمودار بازه جریان عبوری از لایه پسیو در نمونه‌های تحت عملیات حرارتی حساس شدن به مدت: (الف): آنیل محلولی، (ب): ۱ ساعت و (ج): ۵ ساعت

در رابطه‌های (۲) و (۳)، C ظرفیت خازنی فصل مشترک لایه پسیو با الکترولیت، E پتانسیل اعمالی (V)، E_{fb} پتانسیل فلت (V)، ϵ ضریب دی‌الکتریک لایه پسیو، ϵ_0 نفوذپذیری خلأ ($F/m \times 10^{-14}$), N_a و N_d دانسیته دهنده و پذیرنده الکترون، e بار الکترون ($C \times 10^{-19}$), K ثابت بولتزمن ($J/K \times 10^{-23}$) و T دمای مطلق (K) می‌باشد. نمودار C^{-2} برحسب پتانسیل اعمالی (E) به عنوان نمودار موت-شاتکی شناخته می‌شود. شیب این منحنی نشان‌دهنده رفتار فیلم پسیو است؛ بدین صورت که شیب مثبت بیانگر نیمه‌هادی نوع n بوده و شیب منفی نیمه‌هادی نوع p را نشان می‌دهد. چنانچه ضریب دی‌الکتریک ماده (ϵ) مشخص باشد، دانسیته حامل‌های بار (دهنده یا پذیرنده الکترون) در فیلم پسیو از شیب منحنی موت-شاتکی تعیین می‌گردد که این مقدار برای لایه پسیو معمولاً ۱۵/۶ در نظر گرفته می‌شود.

ظرفیت خازن فضای بار در مقایسه با ظرفیت خازن لایه هلمهولتز بسیار کوچکتر است. بنابراین، در پتانسیل‌های اعمالی در فرکانس‌های بالا می‌توان فرض نمود که ظرفیت خازن اندازه‌گیری شده معادل با ظرفیت خازن لایه فضای بار بوده و فصل مشترک لایه پسیو با الکترولیت را می‌توان با استفاده از رابطه موت-شاتکی بررسی کرد که مطابق رابطه (۲) برای نیمه‌هادی های نوع p و بر اساس رابطه (۳) برای نیمه‌هادی های نوع n تعریف شده است.

$$\frac{1}{C^2} = \frac{-2}{\epsilon \epsilon_0 e N_a} \left(E - E_{fb} + \frac{KT}{e} \right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_d} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (3)$$

تشکیل شده است [۲۸]. بنابراین، شیب منفی در محدوده پتانسیل -0.40 تا -0.75 ولت در شکل (۷) حاکی از رفتار الکتروشیمیایی نیمه‌هادی نوع p بوده و در اثر وجود اکسید کروم در لایه پسیو می باشد. در بازه پتانسیل -0.75 تا 0.65 ولت در شکل (۷)، شیب مثبت نمودار موت-شاتکی حاکی از رفتار نیمه هادی نوع n بوده که مشخصه اکسید آهن است.

محصولات خوردگی حاصل بر روی فولادها عمدتاً حاوی اکسید آهن بصورت $FeOOH$ و Fe_2O_3 می باشند که مطابق واکنش رابطه ی (۴) از یون آهن حاصل از واکنش اکسیداسیون فلز آهن تشکیل می شود.



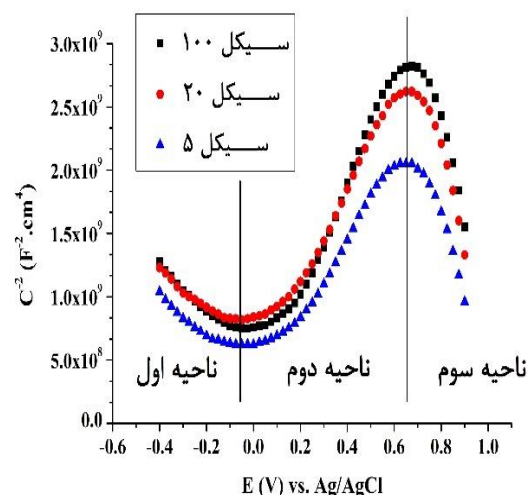
هیدروکسید آهن ($Fe(OH)_2$) به اکسی هیدروکسید آهن ($FeOOH$) اکسید گردیده که ناپایدار بوده و در حضور اکسیژن به اکسیداسیون خود ادامه داده و مطابق واکنش رابطه های (۵) و (۶) به اکسید آهن تبدیل می شود.



بنابراین تغییر شیب منحنی موت-شاتکی از پتانسیل 0.65 ولت به بعد برای کلیه نمونه ها می تواند به دلیل لایه $FeOOH$ باشد. در نتیجه، رفتار نیمه‌هادی نوع n در بازه پتانسیل 0.65 تا 0.90 ولت در شکل (۷) به ناپایداری لایه خارجی فیلم پسیو نسبت داده می شود [۲۹].

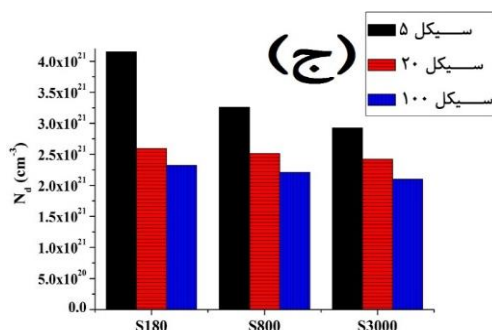
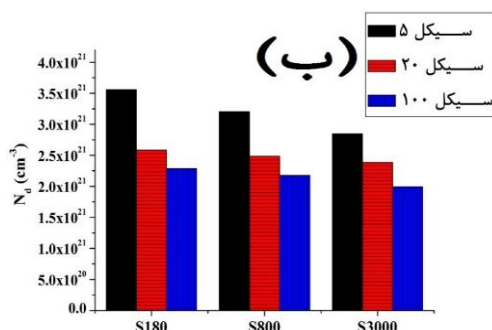
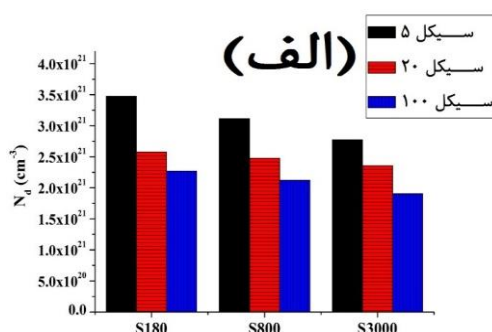
با توجه به شکل (۷)، پتانسیل فلت در ناحیه نیمه‌هادی نوع n برای نمونه های مورد بررسی حدود -0.75 ولت تعیین گردید که محل برخورد برون‌یابی ناحیه خطی با محور افقی می باشد. تغییر در ترکیب شیمیایی فیلم پسیو باعث جابجایی پتانسیل فلت می شود [۳۰]. از آنجایی که پتانسیل فلت آلیاژها یکسان می باشد، بنابراین تغییری در ترکیب لایه پسیو موجود بر سطح آنها وجود ندارد.

منحنی موت شاتکی نمونه آئیل محلولی و نمونه‌های حساس شده با پرداخت‌های سطحی مختلف (سنباده ۱۸۰ تا ۳۰۰۰) درون محلول 0.5 مولار اسید سولفوریک رفتار مشابهی داشته که این رفتار برای نمونه حساس شده به مدت ۱ ساعت با پرداخت سطحی توسط سنباده ۳۰۰۰ پس از پلاریزاسیون سیکلی در شکل (۷) نشان داده شده است. منحنی موت شاتکی سایر نمونه دارای رفتار مشابهی بوده و تفاوت آن‌ها در شیب خطوط در سه ناحیه مشخص شده در شکل (۷) می باشد. ناحیه اول، در محدوده پتانسیل -0.40 تا -0.75 ولت و ناحیه سوم در محدوده پتانسیل 0.65 تا 0.90 ولت رابطه خطی با شیب منفی بین C^{-2} و پتانسیل اعمالی را نشان داده و در ناحیه دوم، در بازه پتانسیل -0.75 تا 0.65 ولت، شیب مثبت در نمودار مشاهده می گردد. دانسیته دهنده‌های الکترون (N_D) از شیب مثبت نمودار و دانسیته پذیرنده های الکترون (N_A) از شیب منفی منحنی موت-شاتکی بدست می آید که در هر دو حالت، دانسیته حامل‌های بار با شیب خط، رابطه معکوس دارد.



شکل (۷): نمودار موت-شاتکی فولاد SAF 2205 ۱ ساعت حساس شده و پرداخت سطحی توسط سنباده ۳۰۰۰ در محلول اسید سولفوریک 0.5 مولار

در آلیاژهای پایه آهن-کروم یا آهن-نیکل، رفتار نیمه‌هادی با طبیعت دوگانه فیلم پسیو مشخص می شود؛ بدین صورت که لایه داخلی فیلم پسیو (دارای فصل مشترک با آلیاژ) از اکسید کروم و لایه خارجی (دارای فصل مشترک با الکترولیت) از اکسید آهن



شکل (۸): دانسیته دهنده های الکترون (N_d) آلیاژ SAF 2205 با درجات مختلفی از پرداخت سطح: (الف) آنیل محلولی، (ب) ۱ ساعت، (ج) ۵ ساعت

۴- نتیجه گیری

فولاد زنگ‌نزن دوپلکس SAF 2205 تحت عملیات حرارتی حساس شدن قرار داده شد و سپس پرداخت سطح با استفاده از سنباده‌های مختلف بر روی آن صورت گرفت. نتایج حاصل از آزمون DLEPR حاکی از حساس شدن نمونه‌ها بود که با استفاده از آزمون اچ در محلول هیدروکسید سدیم مورد تأیید قرار گرفت. پلاریزاسیون آندی به منظور تعیین ناحیه پسیو نمونه‌ها استفاده شد و نمونه‌ها با درجات متفاوتی از حساس شدن و زبری سطح متفاوت، تحت پلاریزاسیون سیکلی قرار داده شدند که نتایج

عیوب موجود در لایه پسیو شامل جای خالی (vacancy) کاتیون، جای خالی آنیون و کاتیون بین‌نشین بوده و عیوب عمدتاً به صورت جای خالی اکسیژن و کاتیون بین‌نشین می‌باشند که به عنوان دهنده الکترون عمل می‌کنند. به همین دلیل، غلظت دهنده‌های الکترونی جهت مقایسه خواص نیمه‌رسانایی لایه پسیو مدنظر قرار داده شده و دانسیته دهنده های الکترون (N_d) نمونه‌ها با درجه حساس شدن مختلف، پرداخت سطح متفاوت و ۵، ۲۰ و ۱۰۰ سیکل پلاریزاسیون در شکل (۸) مشاهده می‌شود. شارش این عیوب به منظور تشکیل فیلم پسیو ضروری می‌باشد، اما نمی‌توان سهم آن‌ها در تشکیل فیلم را از یکدیگر تفکیک نمود. به همین دلیل، تأثیر آن‌ها در کنار یکدیگر در نظر گرفته می‌شود. غلظت کمتر این عیوب حاکی از مقاومت بیشتر لایه پسیو بوده و بنابراین، هرچه غلظت حامل‌های بار (N_a و N_d) کمتر باشد، تعداد عیوب نقطه‌ای در لایه پسیو کمتر خواهد بود.

همانطور که در شکل (۸) مشاهده می‌گردد، افزایش تعداد سیکل‌ها از ۵ به ۱۰۰، بیشترین تأثیر را بر دانسیته حامل‌های بار داشته و موجب کاهش ۱۵ تا ۴۴ درصدی دانسیته عیوب می‌گردد که دلیل اصلی آن، افزایش ضخامت لایه پسیو و توانایی تشکیل فیلم یکنواخت‌تر با افزایش تعداد سیکل‌ها می‌باشد. کاهش زبری سطح (استفاده از سنباده ۳۰۰۰ بجای ۱۸۰) موجب بهبود خواص لایه پسیو گردیده و دانسیته دهنده‌های الکترون را ۳ تا ۲۱ درصد کاهش می‌دهد که این موضوع، به تأثیر کمتر پرداخت سطح در مقایسه با افزایش سیکل‌های پلاریزاسیون اشاره دارد. افزایش میزان حساس شدن نمونه، تأثیر کمتری در مقایسه با پارامترهای فوق بر دانسیته عیوب داشته و ۷ تا ۱۶ درصد از میزان عیوب نقطه‌ای کاسته که علت آن به نسبت کوچک مرزدانه‌ها به نواحی داخل دانه ارتباط داده می‌شود. مرزدانه و نواحی اطراف آن، به دلیل حساس شدن قادر به تشکیل لایه پسیو با عیوب کمتر نبوده و موجب افزایش غلظت حامل‌های بار می‌گردند، اما نسبت این نواحی به کل سطح، مقدار کوچکی بوده که در مقایسه با پارامترهای مورد بررسی، اثرگذاری کمتری خواهد داشت.

- in Austenitic Stainless Steels”, ASTM, Philadelphia, PA, Vol. 3, pp. 1-16, 1993.
- [7] ASTM Standard, “G108-92”, Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type, Vol. 304, pp. 457-465, 2015.
- [8] S. Tavares, V. Terra, P. D. Lima Neto & D. Matos, “Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550 °C) using DLEPR tests”, Journal of Materials Science, Vol. 40, pp. 4025-4028, 2005.
- [9] K. Morshed Behbahani, M. Pakshir & S. Matin, “Comparison of Solution-Treatment Effect on Intergranular Corrosion of 304 and 321 Stainless Steels by Electrochemical Impedance Technique”, Advanced Processes in Materials, Vol. 8, pp. 61-71, 2014.
- [10] K. Morshed Behbahani & M. Pakshir, “Effect of Different Degrees of Sensitization on the EIS Response of 316L and 316 SS in Transpassive Region”, Journal of Materials Engineering & Performance, Vol. 23, pp. 2283-2292, 2014.
- [11] K. Morshed Behbahani, M. Pakshir, Z. Abbasi & P. Najafisayar, “Damage mechanism at different transpassive potentials of solution-annealed 316 and 316l stainless steels”, International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, Vol. 1, pp. 45-51, 2015.
- [12] M. Vuković, “The formation and growth of hydrous oxide film on stainless steel in alkaline solution by potential cycling”, Corrosion science, Vol. 37, pp. 111-120, 1995.
- [13] S. Haupt & H. H. Strehblow, “A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on FeCr alloys in 0.5 M H₂SO₄”, Corrosion Science, Vol. 37, pp. 43-54, 1995.
- [14] N. Perez, “Electrochemistry and corrosion science”, Springer, 2004.
- [15] L. Abosrra, A. Ashour, S. Mitchell & M. Youseffi, “Corrosion: Material Performance and Cathodic Protection”, WIT Press, USA, 2009.
- [16] R. Walter & M. B. Kannan, “Influence of surface roughness on the corrosion behaviour of حاصل از آن بیانگر حلقه‌های کوچکتر با افزایش تعداد سیکل‌های پلاریزاسیون، کاهش زبری سطح و کاهش زمان عملیات حرارتی حساس شدن بود که به تشکیل لایه پسیو یکنواخت و باعیوب کمتر نسبت داده شد. سپس آزمون موت-شاتکی به منظور تعیین غلظت حامل‌های بار در لایه پسیو انجام شد که نتایج آن در تأیید نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون سیکلی بوده و اثر مخرب عملیات حرارتی و تأثیر سودمند کاهش زبری سطح و افزایش تعداد سیکل پلاریزاسیون بر غلظت عیوب نقطه‌ای را نشان داد. افزایش تعداد سیکل‌های پلاریزاسیون بیشترین تأثیر را داشته و دانسیته عیوب تا ۴۴ درصد کاهش داشت، اما عملیات حرارتی حساس شدن به نسبت سایر پارامترها کمتر موثر بوده و حداکثر به میزان ۱۶ درصد غلظت حامل‌های بار در فیلم پسیو را افزایش داد.
- ### ۵- مراجع
- [1] A. Igual Munoz, J. Garcia Anton, J. Guiñón & V. Pérez Herranz, “The effect of chromate in the corrosion behavior of duplex stainless steel in LiBr solutions”, Corrosion science, Vol. 48, pp. 4127-4151, 2006.
- [2] K. Morshed Behbahani, P. Najafisayar & M. Pakshir, “The Investigation of Sensitization Effect on the Corrosion Behavior of SAF 2205 Duplex SS at Transpassive Region”, Advanced Processes in Materials, Vol. 10, pp. 33-42, 2017.
- [3] K. L. Weng, H. R. Chen & J. R. Yang, “The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel”, Materials Science and Engineering, Vol. 379A, pp. 119-132, 2004.
- [4] J. Gong, Y. M. Jiang, B. Deng, J. L. Xu, J. P. Hu & J. Li, “Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method”, Electrochimica Acta, Vol. 55 pp. 5077-5083, 2010.
- [5] C. O. Olsson & D. Landolt, “Passive films on stainless steels-chemistry, structure and growth”, Electrochimica acta, Vol. 48, pp. 1093-1104, 2003.
- [6] ASTM Standard, “ASTM A262- Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack

- Physical Chemistry of Surfaces, Vol. 51, pp. 1027-1033, 2015.
- [27] L. Yang, "Techniques for corrosion monitoring", Elsevier, 2008.
- [28] L. V. Taveira, M. F. Montemor, M. Da Cunha Belo, M. G. Ferreira & L. F. P. Dick, "Influence of incorporated Mo and Nb on the Mott-Schottky behaviour of anodic films formed on AISI 304L", Corrosion Science, Vol. 52, pp. 2813-2818, 2010.
- [29] M. Carmezim, A. Simoes, M. Montemor & M. D. C. Belo, "Capacitance behaviour of passive films on ferritic and austenitic stainless steel", Corrosion Science, Vol. 47, pp. 581-591, 2005.
- [30] J. J. Kim & Y. M. Young, "Study on the passive film of type 316 stainless steel", Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 8, pp. 11847-11859, 2013.
- magnesium alloy", Materials & Design, Vol. 32, pp. 2350-2354, 2011.
- [17] M. Cabrini, A. Cigada, G. Rondell & B. Vicentini, "Effect of different surface finishing and of hydroxyapatite coatings on passive and corrosion current of Ti6Al4V alloy in simulated physiological solution", Biomaterials, Vol. 18, pp. 783-787, 1997.
- [18] W. Li & D. Li, "Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior", Acta materialia, Vol. 54, pp. 445-452, 2006.
- [19] J. Sikora, E. Sikora & D. D. Macdonald, "The electronic structure of the passive film on tungsten", Electrochimica Acta, Vol. 45, pp. 1875-1883, 2000.
- [20] E. Cho, H. Kwon & D. D. Macdonald, "Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Fe-20Cr in pH 8.5 buffer solution", Electrochimica acta, Vol. 47, pp. 1661-1668, 2002.
- [21] E. Sikora & D. D. Macdonald, "Defining the passive state", Solid State Ionics, Vol. 94, pp. 141-150, 1997.
- [22] ASTM Standard, "ASTM A923-03", Standard Test Methods for detecting Detrimental Intermetallic Phases in Duplex Austenitic/Ferritic Stainless Steel, USA, pp. 1-9.
- [23] G. S. D. Fonseca, P. M. D. Oliveira, M. G. Diniz, D. V. Bubnoff & J. A. D. Castro, "Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path", Materials Research, Vol. 20, pp. 249-255, 2017.
- [24] J. Gong, Y. Jiang, B. Deng, J. Xu, J. Hu & J. Li, "Evaluation of intergranular corrosion susceptibility of UNS S31803 duplex stainless steel with an optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method", Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 5077-5083, 2010.
- [25] T. Amadou, H. Sidhom & C. Braham, "Double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test optimization in checking of duplex stainless steel intergranular corrosion susceptibility", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 35, pp. 3499-3513, 2004.
- [26] K. Morshed Behbahani & M. Pakshir, "The effect of solution-annealing on the EIS response of AISI 316 SS with different degrees of sensitization in the transpassive region", Protection of Metals and

The influence of sensitization heat-treatment and surface finishing on the properties of the SAF 2205 duplex SS passive layer

Khashayar Morshed Behbahani¹, Mahmoud Pakshir^{2*}, Pooria Najafisayar³, Nika Zakerin⁴

1- M.Sc., Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

2- Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

3- Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

4- B.Sc., Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

*Corresponding author: pakshir@shirazu.ac.ir

Abstract

In this study, the properties of the passive layer, formed on the surface of SAF 2205 duplex stainless steels in sulphuric acid solution, were investigated. The degree of sensitization of the samples sensitized for 1 h and 5 h were evaluated using double loop electrochemical potentiokinetic reactivation technique (DLEPR). The results were in good agreement with those of sodium hydroxide etch tests for classification of structures of duplex stainless steels. In addition, the potentiodynamic polarization test was performed to determine the passive potential range of the solution-annealed samples sensitized samples. Cyclic polarization in anodic branch revealed the beneficial effects of having less surface roughness on the protective properties of the passive layer. Mott-Schottky method was used to evaluate the density of point defects at the surface. The results showed that those samples with finer surface roughness, less degree of sensitization and more polarization cycles have less defects (up to 44%) in their passive layers. So, the more degree of sensitization and surface roughness lead to the formation of less intact passive layer due to the formation of sigma phase and less number of microcells at the surface.

Keywords:

SAF 2205 Duplex Stainless Steel, Passive Layer, Potentiodynamic Polarization, Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (DLEPR), Mott-Schottky Analysis.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Khashayar Morshed Behbahani, Mahmoud Pakshir, Pooria Najafisayar, Nika Zakerin, The influence of sensitization heat-treatment and surface finishing on the properties of the SAF 2205 duplex SS passive layer, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 12(4), 17-28.