فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، سال پانزدهم – شماره سوم – پاییز ۱۴۰۰ (شماره پیاپی ۵۸)، ص‌ص. ۲۳-۳۳

فصلنامه علمی پژوهشی

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

بررسی رفتار خوردگی بین دانه‌ای فولاد زنگ نزن مارتنزیتی UNS S42000 با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک

خشایار مرشدبهبهانی[۱]، پوریا نجفی سیار[*۲]، محمود پاکشیر[۳]، نیکا ذاکرین[۱]

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

۲- استادیار، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

۳- استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران.

* pnajafi@shirazu.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۱۶

پذیرش: ۱۳۹۹/۰۸/۱۲

کلید واژگان:

فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی

خوردگی بین‌دانه‌ای

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

تمپر

چکیده

در این پژوهش، عملیات حرارتی تمپر در دمای ثابت ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های متفاوتی از ۰/۵ تا ۲۴ ساعت بر روی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی UNS S42000 صورت گرفت تا بتوان رفتار خوردگی بین‌دانه‌ای آلیاژ را مورد بررسی قرار داد. خصوصیات میکروساختار و خواص الکتروشیمیایی آلیاژ به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و روش پلاریزاسیون آندی ارزیابی شدند. خوردگی موضعی نمونه‌ها نیز با استفاده از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک در ناحیه پتانسیل ترانس‌پسیو صورت گرفت. نتایج حاکی از خوردگی بین‌دانه‌ای شدیدی برای نمونه‌هایی با ۲ ساعت عملیات حرارتی تمپر بود، درصورتی‌که زمان‌های طولانی عملیات حرارتی تمپر به دلیل حساسیت‌زدایی موجب تقلیل اثر تمپر بر خوردگی بین‌دانه‌ای می‌شود. علاوه بر این، نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک نشان داد که مقاومت انتقال بار نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱۰ ولت می‌تواند به‌عنوان معیار مهمی به‌منظور بررسی خوردگی بین‌دانه‌ای فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی مورد استفاده قرار گیرد، بدین‌صورت که هرچه مقاومت انتقال بار در این پتانسیل کمتر باشد، مقاومت به خوردگی بین‌دانه‌ای نیز کمتر خواهد بود. این نتایج در تطابق با تصاویر مربوط به مورفولوژی سطوح خورده شده بوده که بیانگر خوردگی یکنواخت، خوردگی موضعی و حساسیت‌زدایی به ترتیب برای نمونه‌های تمپر نشده، زمان‌های کوتاه تمپر و زمان‌های طولانی تمپر می‌باشد.

Investigation of the Intergranular Corrosion Behavior of UNS S42000 Martensitic Stainless Steels Using Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy

Khashayar Morshed-Behbahani[1], Pooria Najafisayar[2*], Mahmoud Pakshir[3], Nika Zakerin[1]

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

2- Assistant Prof., Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

3- Prof., Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

* pnajafi@shirazu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:

10.30495/apme.2021.1908777.2012

Keywords:

Martensitic Stainless Steel

Intergranular Corrosion

EIS

Tempering

Abstract

In this research, UNS S42000 martensitic stainless steel (SS) samples were subjected to tempering heat treatment at constant temperature of 550 °C for different time duration, ranging between 0.5 and 24 h, so as to assess the intergranular corrosion (IGC) behavior of the alloy. The microstructural characteristics and electrochemical properties of the alloys were evaluated using scanning electron microscopy (SEM) and anodic polarization method, respectively. The localized attack of the samples was investigated by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy (PD-EIS) in the transpassive potential region. The results indicated that tempering up to 2 h would be followed by severe intergranular attack at martensite lath interfaces; however, the effect of tempering on corrosion performance of the alloys would be suppressed at prolonged tempering due to desensitization. Moreover, the PD-EIS results revealed that the charge transfer resistance (R_{ct}) values of specimens at 1.10 V can be employed as a primary criterion in order to assess the localized attack of the martensitic SS. In this regard, the lower the R_{ct} value at this DC bias potential, the lower the corrosion resistance to the IGC. These results were in good agreement with the SEM morphologies from the surfaces of corroded samples, indicating uniform corrosion, severe attack and desensitization for samples experiencing no-tempering, short tempering time and prolonged tempering, respectively.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Khashayar Morshed-Behbahani, Pooria Najafisayar, Mahmoud Pakshir, Nika Zakerin, Investigation of the Intergranular Corrosion Behavior of UNS S42000 Martensitic Stainless Steels Using Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy, New Process in Material Engineering, 2021, 15(3), 23-33.

۱- مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی (نام‌گذاری شده با عنوان سری ۴۰۰ توسط AISI) آلیاژهای آهن-کروم (۱۰/۵ تا ۱۸ درصد وزنی کروم) و کربن (۰/۱ تا ۱/۲ درصد وزنی) می‌باشند. این نوع از فولادهای زنگ‌نزن، رفتاری مشابه با آلیاژهای آهن-کروم با میزان کروم حدود ۱۲ درصد دارند. این آلیاژها به‌صورت فریت δ منجمد شده که در حین سرد شدن به آستنیت استحاله می‌یابند. هنگامی که نرخ سرد شدن به‌اندازه کافی سریع باشد (مانند شرایط جوشکاری)، آستنیت تشکیل‌شده به مارتنزیت استحاله می‌یابد [۱].

یکی از مشکلات عمده فولادهای زنگ‌نزن پس از عملیات حرارتی و جوشکاری غیراصولی، ایجاد خوردگی بین‌دانه‌ای می‌باشد. روش‌های آزمون شیمیایی مانند آزمون هیویی و استرایکر به‌طور مرسوم جهت تشخیص خوردگی بین‌دانه‌ای استفاده می‌شده است، اما امروزه استفاده از روش‌های آزمون الکتروشیمیایی متداول است [۲]. به دلیل نیاز به تعیین کمّی اثرات کاربید کروم و تأثیر آن‌ها روی درجهٔ حساس شدن فولادهای زنگ‌نزن، اولین بار در سال ۱۹۶۹، آزمون راکتیواسیون پتانسیودینامیک الکتروشیمیایی[1] (EPR) در محلول ۲/۵ مولار از اسید سولفوریک توسط کیهال [۳] انجام شد. سپس کلارک [۴] در سال ۱۹۷۷ روش تک حلقهٔ EPR را در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک به همراه ۰/۰۱ مولار پتاسیم تیوسیانات پیشنهاد داد (استاندارد ASTM G108) که روشی زمان‌بر و نیازمند سطح پولیش شدهٔ بسیار عالی (با اندازه زبری متوسط ۱ میکرومتر) بود. آزمون EPR بر این اساس است که فقط مرزدانه‌های حساس شده فعال هستند و خود دانه‌ها حساس نشده باقی می‌مانند؛ بنابراین، این آزمون با استفاده از اندازه‌گیری مقدار مناطق تخلیه‌شده از کروم در مجاورت رسوبات کاربید کروم، میزان حساس شدن ماده را به دست می‌آورد. این آزمون را می‌توان به‌صورت تک حلقه‌ای یا دو حلقه‌ای انجام داد [۵]. در نهایت آکاشی [۶] در سال ۱۹۸۰ روش دو حلقه‌ای EPR را ارائه کرد که مزیت آن عدم تأثیر میزان آخال‌های ماده و پرداخت سطحی بر نتایج آزمایش می‌باشد. آزمون دو حلقه‌ای اولین بار برای فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی بکار برده شد. اطلاعات کمتری در مورد حساس شدن به خوردگی بین‌دانه‌ای برای فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی-فریتی با استفاده از EPR موجود است. علاوه بر این، مهم‌ترین مزیت این روش آن است که مقادیر کمّی را برای درجهٔ حساس شدن[2] (DOS) به دست می‌آورد [۷].

علاوه بر استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی مانند آزمون EPR و DLEPR[3] که میزان حساس شدن نمونه‌ها را نشان می‌دهند [۹-۸]، از سایر روش‌های آزمون الکتروشیمیایی نیز می‌توان به‌منظور مطالعه خوردگی بین‌دانه‌ای در فولادهای زنگ‌نزن بهره برد که ازجمله این روش‌ها می‌توان به طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک[4] (PDEIS) اشاره کرد. نخستین نمایش این مفهوم توسط اسمیت و همکارانش [۱۱-۱۰] در سال ۱۹۷۷ صورت گرفته است. هازی و همکارانش [۱۲] در سال ۱۹۹۷، زمانی توانستند این روش را بهبود بخشند که کامپیوترها و قابلیت‌های آن به‌صورت چشمگیری، امکان دستیابی به حجم گسترده‌ای از داده‌ها و تحلیل آن‌ها را تسهیل و بهینه‌سازی کرده بودند. در روش PDEIS، پتانسیل به‌صورت پله‌ای به الکترود اعمال شده و تأثیر آن بر طیف‌های امپدانس مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. در سالیان اخیر با استفاده از روش PDEIS به بررسی خوردگی آلیاژهای مختلفی مانند منیزیم [۱۴-۱۳]، آلومینیوم [۱۵] و مس- منگنز- آلومینیوم [۱۶] پرداخته شده است. همچنین مقاومت انتقال بار در حین سیکل شارژ و دشارژ باتری [۱۷]، مقاومت انتقال بار در سطح مشترک الکترود و الکترولیت [۱۸]، ایجاد ترک در لایه پسیو فولاد زنگ‌نزن [۱۹] و خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن آستنیتی [۲۰] با این روش مورد ارزیابی قرار گرفته است. هوانگ و همکارانش [۲۱] با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی دینامیک به بررسی رفتار امپدانس الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن AISI ۳۰۴ با درجات مختلفی از حساس شدن در منطقهٔ میانی ترانس‌پسیو پرداختند. پاکشیر و همکاران [۲۲-۲۵] با استفاده از روش آزمون PDEIS در ناحیه پتانسیل ترانس‌پسیو به بررسی رفتار خوردگی بین‌دانه‌ای فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی و دوپلکس مختلف پرداخته‌اند، اما تا کنون از این روش به منظور بررسی خوردگی بین‌دانه‌ای فولادهای

زنگ‌نزن مارتنزیتی استفاده نشده تا بتوان علاوه بر اطلاعات کیفی (تعیین مکانیزم خوردگی در ناحیه پتانسیل ترانس‌پسیو)، اطلاعات کمّی در ارتباط با میزان حساس شدن آلیاژ به دست آورد.

بنابراین، هدف از پژوهش حاضر بررسی تأثیر عملیات حرارتی تمپر بر رفتار خوردگی بین‌دانه‌ای فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی با استفاده از روش PDEIS می‌باشد تا بتوان علاوه بر اطلاعات کمّی، اطلاعات کیفی در خصوص مکانیزم‌های مربوط خوردگی موضعی به دست آورد.

۲- مواد و روش تحقیق

تختال فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی UNS S42000 با ترکیب شیمیایی که در جدول (۱) نشان داده شده، به نمونه‌هایی با ابعاد مساوی ۱×۱×۱ cm برش داده شدند.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی UNS S42000 (درصد وزنی)

آهن	کربن	سیلیسیوم	منگنز	فسفر	گوگرد
پایه	۰/۲۲۷	۰/۴۰۷	۰/٦٥٤	۰/۰۱۱	۰/۰۰۸
نیکل	کروم	کبالت	مس	مولیبدن	تیتانیوم
۰/۰۵۸	۱۲/۳۰۰	۰/۰۲۷	۰/۰۱۲	۰/۰۳۰	<۰/۰۰۲

تمامی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی UNS S42000 ابتدا به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ^{o}C ۹۷۵ که برای این نوع از فولادها توصیه می‌شود، آستنیته شده و سپس کوئنچ شدند. سپس، در بازه‌های زمانی متفاوتی از ۰/۵ تا ۲۴ ساعت (۰/۵، ۲، ۵ و ۲۴ ساعت) در دمای ^{o}C ۵۵۰ تحت عملیات حرارتی حساس شدن (تمپر) قرار داده شدند.

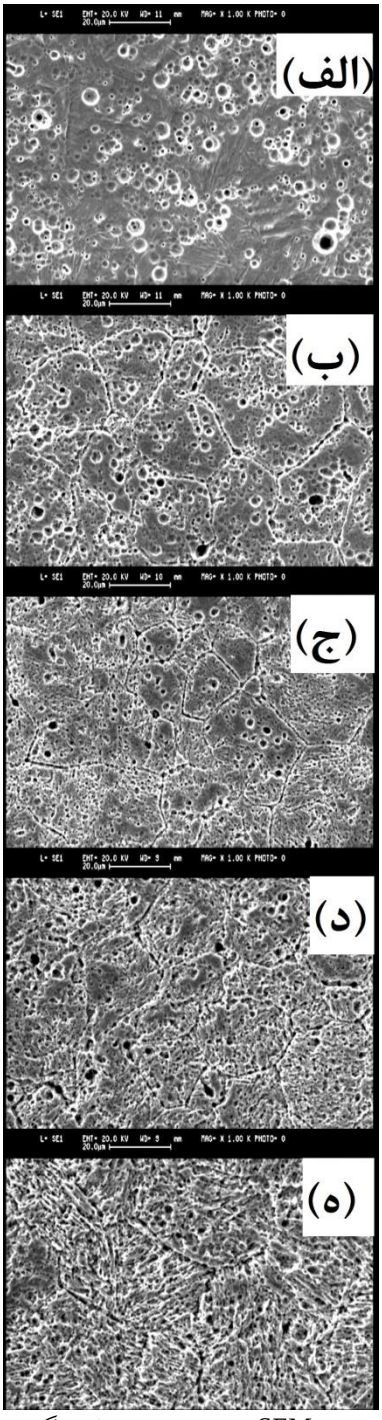
خوردگی بین‌دانه‌ای فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی UNS S42000 به‌صورت کیفی بر اساس استاندارد ASTM A763 در محلول اگزالیک اسید (۱۰۰ گرم اگزالیک اسید به همراه ۹۰۰ cc آب مقطر) انجام شد [۲۶] و میکروساختار پس از اچ الکتروشیمیایی به مدت ۹۰ ثانیه و اعمال جریان ۱ A/cm^2 توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. کلیه آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از سل سه‌الکترود مرسوم شامل الکترود مرجع نقره-کلریدنقره (Ag/AgCl)، میله پلاتینی به‌عنوان الکترود کمکی و نمونه‌ها به‌عنوان الکترود کاری صورت گرفت. قبل از انجام هر آزمون الکتروشیمیایی، الکترود کاری به‌صورت پتانسیواستاتیک در پتانسیل V ۱/۲۰- به مدت ۳۰۰ ثانیه پلاریزه شد تا لایه پسیوی که در هوا بر روی سطح نمونه تشکیل شده، برداشته شود [۲۷]. سطح کلیه نمونه‌ها قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی با استفاده از سنباده SiC با اندازه ۸۰، ۲۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ به ترتیب سنباده‌زنی شدند. این آزمون در محلول نیم مولار اسیدسولفوریک و با نرخ روبش پتانسیل ۱ mV/s از پتانسیل مدار باز[5] (OCP) تا V ۱/۲۰ صورت گرفت. تمامی آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات µAutolab3 انجام شد و نتایج توسط نرم‌افزار GPES 4.9 تحلیل شدند. آزمون PDEIS در ناحیه پتانسیل ترانس‌پسیو و با پله پتانسیل ۵۰ mV بر روی نمونه‌های فولاد زنگ نزن مختلف با پرداخت سطح و محلول مشابه با آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی صورت گرفت تا نتایج حاصل با یکدیگر قابل‌مقایسه شوند. کلیه آزمون‌های PDEIS با استفاده از محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz – ۱۰ mHz و دامنه پتانسیل ۱۰ mV توسط دستگاه µAutolab3 مجهز به نرم‌افزار FRA 4.9 انجام شدند. بررسی‌های متالوگرافی نمونه‌ها و همچنین مورفولوژی سطوح خورده شده نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[6] (SEM) مدل Cambridge 360 انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی سطوح اچ‌شده

تصاویر میکروسکوپی الکترونی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی پس از انجام آزمون متالوگرافی مطابق ASTM A763 در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های تمپر نشده دچار خوردگی حفره‌ای شده‌اند که بیانگر عدم تمایل به خوردگی بین‌دانه‌ای بوده است (شکل (۱) الف). با انجام ۰/۵ ساعت تمپر، نواحی مجاور فصل مشترک ساختارسوزنی به‌صورت ناپیوسته خورده شده (شکل (۱) ب) و با افزایش زمان عملیات حرارتی به ۲ ساعت، مرزدانه‌های حساس شده، قابل‌رؤیت

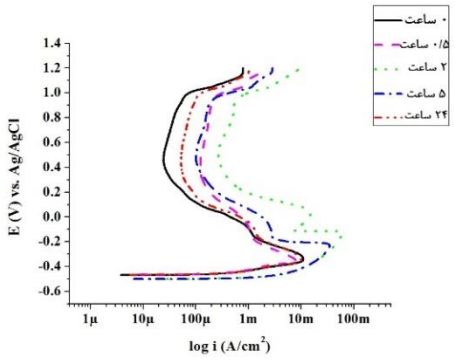
می‌باشند (شکل (۱) ج). در بازه‌های زمانی طولانی‌تر عملیات حرارتی (۵ و ۲۴ ساعت)، به دلیل نفوذ کروم، تمایل به خوردگی بین‌دانه‌ای کمتر شده و مورفولوژی سطح اچ‌شده حاکی از خوردگی بین‌دانه‌ای کمتری می‌باشد (شکل (۱) د، ه) که در ادامه توضیحات بیشتری درباره آن ارائه می‌شود.



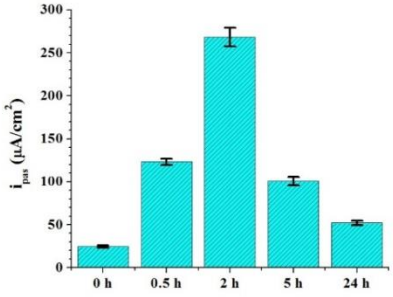
شکل (۱): تصاویر SEM از سطوح اچ‌شده فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی تمپر شده به مدت: الف) ۰ ساعت، ب) ۰/۵ ساعت، ج) ۲ ساعت، د) ۵ ساعت و ه) ۲۴ ساعت

۳-۲- آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی

منحنی پلاریزاسیون آندی فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی با درجات حساس شدن متفاوت در محلول نیم مولار اسیدسولفوریک در شکل (۲) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کلیه نمونه‌ها رفتار اکتیو-پسیو از خود نشان داده و نواحی پتانسیل اکتیو، پسیو و ترانس‌پسیو به وجود آمده است. همچنین، دانسیته جریان پسیو (i_{pas}) نمونه‌ها که به‌عنوان حداقل دانسیته جریان در ناحیه پتانسیل پسیو تعیین می‌شود، در شکل (۳) آورده شده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش زمان عملیات حرارتی حساس شدن تا ۲ ساعت، دانسیته جریان پسیو افزایش می‌یابد که این موضوع، به دلیل تشکیل لایه پسیو با عیوب بیشتر در نواحی تخلیه‌شده از کروم است؛ اما در زمان‌های طولانی‌تر عملیات حرارتی (۵ و ۲۴ ساعت)، دانسیته جریان پسیو کاهش می‌یابد که به اثر بهبود بخشی یا بازیابی ناشی از میکروساختار ریز در فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی مربوط شده که امکان نفوذ کروم به نواحی تخلیه‌شده از کروم را فراهم می‌کند.



شکل (۲): نمودار پلاریزاسیون آندی فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی با زمان‌های تمپر متفاوت



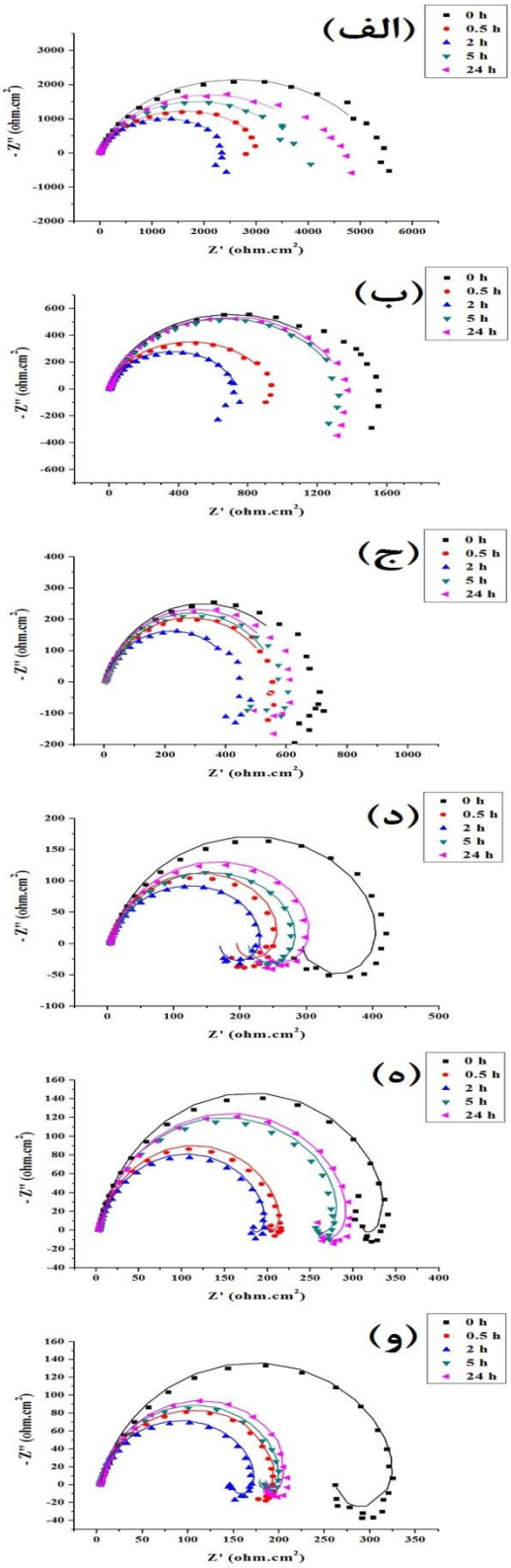
شکل (۳): دانسیته جریان پسیو فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی با زمان‌های تمپر متفاوت.

۳-۳- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک

طیف‌های امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها که در پتانسیل‌های اعمالی مختلفی از ناحیه ترانس‌پسیو (۰/۹۵ تا ۱/۲۰ ولت) به‌دست‌آمده است، در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌طور در این نمودارها مشاهده می‌شود، نمونه‌ها با زمان متفاوتی از حساس شدن، دو پاسخ AC[۷] متفاوت را با توجه به ولتاژ اعمالی از خود نشان می‌دهند:

ناحیه اول را می‌توان در پتانسیل اعمالی ۰/۹۵، ۱/۰۰ و ۱/۰۵ ولت مشاهده نمود (شکل (۴) الف، ب، ج) که شامل یک نیم‌دایره لهیده به همراه یک حلقه القایی ناتمام است. در این نمودارها می‌توان مشاهده نمود که با افزایش پتانسیل در محدوده پتانسیل ۰/۹۵ تا ۱/۰۵ ولت، قطر نیم‌دایره لهیده مربوط به حلقه خازنی کوچک‌تر شده و حلقه القایی نیز کامل‌تر می‌شود. حضور حلقه خازنی به دلیل انحلال لایه پسیو بوده و حلقه خازنی به جدایش لایه پسیو در نواحی مجاور مرزدانه‌ها در ساختار سوزنی شکل (که به دلیل تشکیل کاربید کروم از کروم تخلیه شده است) مرتبط می‌شود.

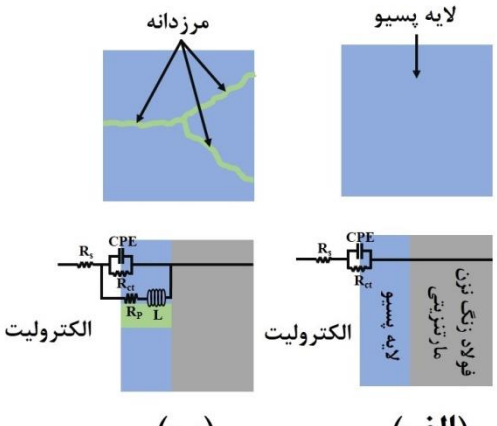
پاسخ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌ها در پتانسیل ۱/۱۰ ولت (شکل (۴) د)، شامل یک حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا به همراه یک حلقه القایی در فرکانس‌های پایین می‌باشد. حلقه القایی ناقص در پتانسیل ۱/۰۵ ولت، در پتانسیل ۱/۱۰ ولت، تکمیل شده (شکل (۴) د) که به دلیل واجذب کامل لایه پسیو در نواحی مجاور مرزدانه‌های ساختار سوزنی شکل می‌باشد. درنتیجه، مقاومت انتقال بار در پتانسیل اعمالی ۱/۱۰ ولت را می‌توان برای مقایسه تأثیر عملیات حرارتی تمپر بر میزان حساس شدن فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی مورد استفاده قرار داد. با افزایش پتانسیل به بیشتر از ۱/۱۰ ولت و اعمال پتانسیل‌های ۱/۱۵ و ۱/۲۰ ولت (شکل (۴) ه، و)، حلقه خازنی و همچنین حلقه القایی کوچک‌تری تشکیل شده و شدت خوردگی موضعی در سطح مشترک افزایش می‌یابد.



شکل (۴): پاسخ AC نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی با زمان‌های مختلفی از حساس شدن در پتانسیل اعمالی: الف) ۰/۹۵V، ب) ۱/۰۰V، ج) ۱/۰۵V، د) ۱/۱۰V، ه) ۱/۱۵V و و) ۱/۲۰V.

در مقایسه با فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی و دوپلکس، حلقه خازنی ثانویه [۲۷] یا حلقه القایی دوم [۲۸] برای فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی مشاهده نشده است که این امر به ریزساختار ظریف این گروه از فولادها در مقایسه با فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی و دوپلکس نسبت داده می‌شود. ریزساختار ظریف در فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی سبب می‌شود تا نسبت سطح آند به کاتد افزایش یافته و بنابراین، تمایل به خوردگی حفره‌ای کمتری وجود داشته و درنتیجه، نواحی اطراف مرزدانه به‌عنوان نواحی فعال عمل نموده و خورده شوند.

مدارهای الکتریکی معادل به منظور برازش داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی در شکل (۵) نشان داده شده که در آن R_s مقاومت محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، CPE عنصر فاز ثابت، R_p مقاومت پلاریزاسیون و L القاگر است. نتایج حاصل از برازش داده‌های EIS[۸] در جدول (۲) آورده شده است.



شکل (۵): مدار الکتریکی معادل به منظور برازش کردن داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به: (الف) ناحیه اول پتانسیل ترانس‌پسیو (۰/۹۵ تا ۱/۰۵ ولت) و (ب) ناحیه دوم پتانسیل ترانس‌پسیو (۱/۱۰ تا ۱/۲۰ ولت).

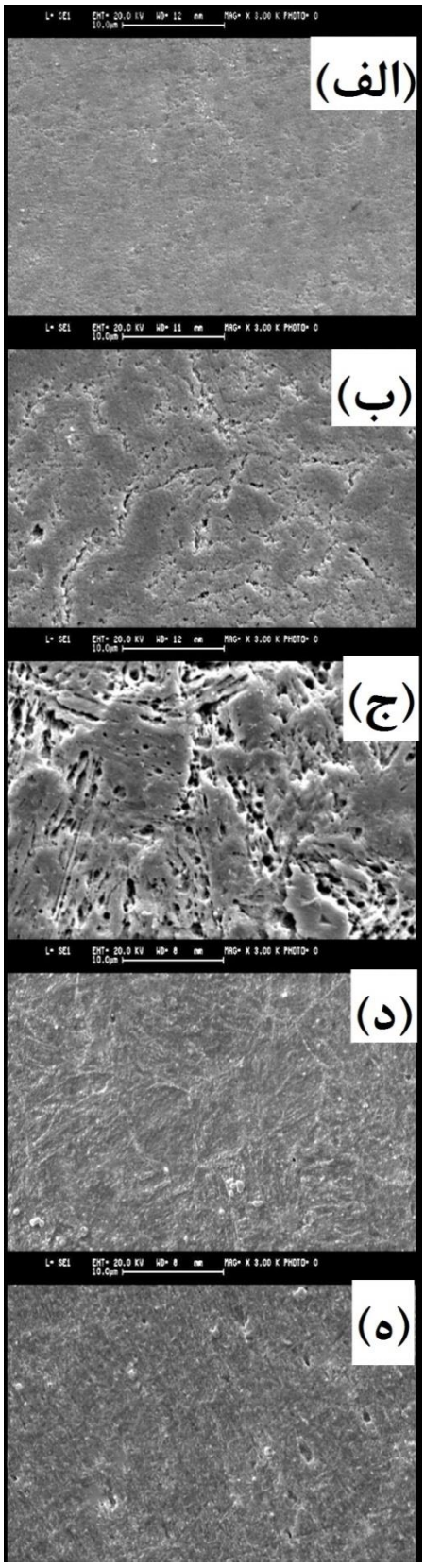
جدول (۲): مقادیر پارامترهای حاصل از برازش نمودار EIS فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی

R_P	L	CPE×E-5	R_{ct}	t	E
ohm.cm^2	H.cm^{-2}	F.cm^{-2}.s^{n-1}	ohm.cm^2	h	V
-	-	۹/۰۹	۵۲۹۰	۰	
-	-	۲۰/۵	۳۲۰۰	۰/۵	
-	-	۱۶/۹	۲۴۸۸	۲	۰/۹۵
-	-	۱۱/۳	۳۷۲۰	۵	
-	-	۱۱/۲	۴۲۱۰	۲۴	
-	-	۱۲	۱۴۰۹	۰	
-	-	۲۸/۹	۹۵۱	۰/۵	
-	-	۳۳/۱	۷۴۶	۲	۱/۰۰
-	-	۱۶/۲	۱۳۴۰	۵	
-	-	۱۳/۵	۱۳۴۳	۲۴	
-	-	۱۷/۱	۶۷۰	۰	
-	-	۲۸/۶	۵۶۳	۰/۵	
-	-	۳۶/۹	۴۴۵	۲	۱/۰۵
-	-	۱۸/۸	۵۷۵	۵	
-	-	۱۶/۲	۵۹۷	۲۴	
۲۹۰	۸۷۳	۱۳/۵	۴۲۷	۰	
۱۹۶	۶۲۴	۱۲	۲۷۸	۰/۵	
۱۷۲	۵۷۷	۳۳/۷	۲۴۱	۲	۱/۱۰
۲۲۷	۶۷۶	۲۶/۸	۳۰۲	۵	
۲۳۶	۷۱۸	۱۴/۷	۳۲۷	۲۴	
۲۹۵	۷۶۸	۱۲/۲	۳۵۶	۰	
۲۰۹	۵۱۰	۱۳/۲	۲۱۹	۰/۵	
۱۷۶	۴۶۴	۲۲/۱	۲۰۵	۲	۱/۱۵
۲۶۹	۶۲۹	۱۳/۹	۲۹۶	۵	
۲۷۰	۶۷۱	۱۵/۱	۳۰۶	۲۴	
۲۵۷	۷۱۹	۱۳/۹	۳۳۷	۰	
۱۶۷	۴۷۱	۲۱/۶	۲۰۹	۰/۵	
۱۴۳	۴۱۵	۲۷	۱۷۹	۲	۱/۲۰
۱۸۳	۴۸۵	۱۰/۷	۲۱۲	۵	
۱۹۵	۵۴۷	۱۳/۲	۲۲۷	۲۴	

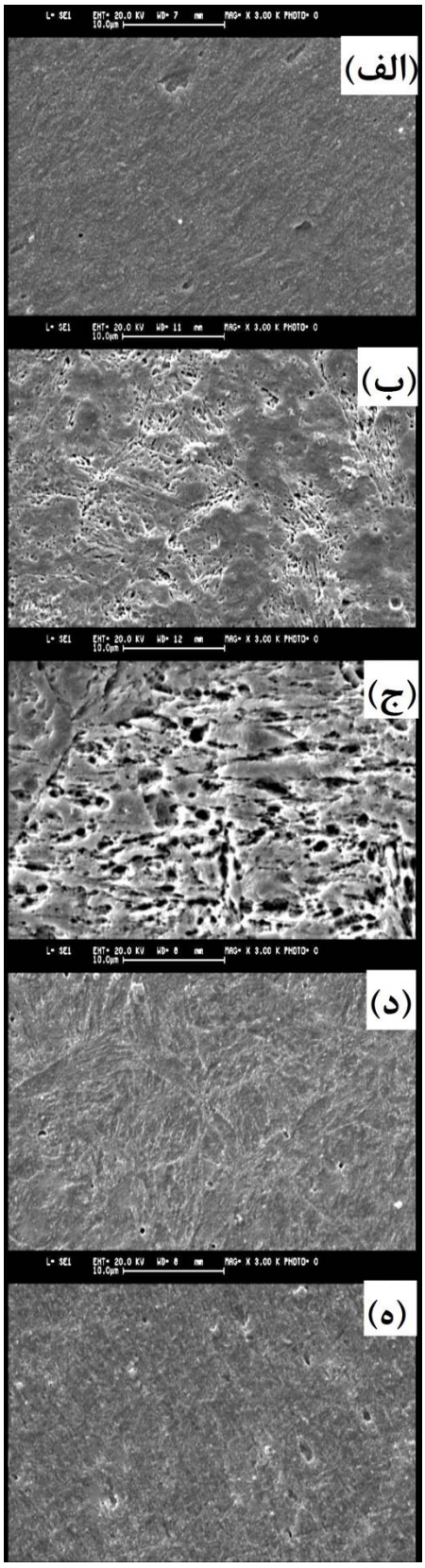
با توجه به نتایج جدول (۲) می‌توان بیان نمود که با افزایش پتانسیل در محدوده ترانس‌پسیو، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) کاهش می‌یابد که به معنی افزایش میزان انحلال آندی لایه پسیو و کاهش مقاومت به خوردگی یکنواخت در پتانسیل‌های بالاتر است. تکمیل حلقه القایی در V ۱/۱۰ بیانگر خوردگی بین‌دانه‌ای در فصل مشترک ساختار ظریف و سوزنی شکل بوده و مقاومت انتقال بار و مقاومت پلاریزاسیون در این پتانسیل را می‌توان به‌منظور مقایسه کمّی میزان حساس شدن فولاد زنگ نزن مارتنزیتی مورد استفاده قرار داد؛ بنابراین، مقدار مقاومت انتقال بار کوچک‌تر از ۴۷۰ پس از انجام PDEIS تا پتانسیل مذکور بیانگر حساس شدن ساختار فولاد زنگ نزن مارتنزیتی به خوردگی بین‌دانه‌ای

می‌باشد. افزایش پتانسیل اعمالی موجب می‌شود تا حلقه القایی کوچک‌تری تشکیل شده و مقاومت به خوردگی بین‌دانه‌ای کاهش یابد.

تصاویر SEM حاصل از سطوح پس از انجام طیف‌سنجی الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک در پتانسیل‌های V ۱/۱۰ و V ۱/۲۰ به ترتیب در شکل (۶) و شکل (۷) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سطح کلیه نمونه‌ها به دلیل خوردگی موضعی دچار ناهمواری شده که این موضوع به خوردگی فصل مشترک ساختار ظریف فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی مربوط می‌شود. با توجه به مطالعات پیشین، زبری سطح می‌تواند موجب ایجاد المان القایی در پاسخ AC فولادها شود [۲۹]؛ بنابراین، المان القایی موجود در پاسخ EIS نمونه‌ها می‌تواند به دلیل تأثیر هم‌زمان واجذب لایه پسیو در نواحی مجاور فصل مشترک‌های تخلیه شده از کروم و ناهمواری سطح ناشی از خوردگی ساختار ظریف مارتنزیتی باشد.



شکل (۶): تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطوح خورده شده نمونه‌های تمپر شده به مدت: الف) ۰ ساعت، ب) ۰/۵ ساعت، ج) ۲ ساعت، د) ۵ ساعت، ه) ۲۴ ساعت پس از آزمون PDEIS تا پتانسیل اعمالی V ۱/۱۰



شکل (۷): تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطوح خورده شده نمونه‌های تمپر شده به مدت: الف) ۰ ساعت، ب) ۰/۵ ساعت، ج) ۲ ساعت، د) ۵ ساعت، ه) ۲۴ ساعت پس از آزمون PDEIS تا پتانسیل اعمالی V ۱/۲۰

علاوه بر این، با توجه به شکل (۶) و شکل (۷)، برای نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی که تمپر نشده‌اند (شکل (۶) الف و شکل (۷) الف)، خوردگی نسبتاً یکنواختی ایجاد شده و در بازه‌های زمانی کوتاه‌تری (۰/۵ ساعت و ۲ ساعت) که نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی تمپر قرار گرفته‌اند، میزان خوردگی موضعی بیشتری به وجود آمده است (شکل (۶) ب، ج و شکل (۷) ب، ج)؛ اما با افزایش زمان عملیات حرارتی به بیشتر از ۲ ساعت، امکان نفوذ اتم‌های کروم از درون دانه به مرزدانه‌ها وجود داشته و درنتیجه، از شدت خوردگی بین‌دانه‌ای کاسته شده است (شکل (۶) د، ه و شکل (۷) د، ه). این نتایج در تطابق با مقادیر مقاومت انتقال بار و مقاومت پلاریزاسیون نمونه‌ها می‌باشد (جدول (۲))؛ بنابراین، با استفاده از تصاویر SEM نمونه‌هایی که PDEIS آن‌ها تا پتانسیل V ۱/۱۰ انجام شده، می‌توان خوردگی بین‌دانه‌ای فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی را مورد بررسی قرار داد. بدین‌صورت که نمونه‌های غیرحساس، فاقد خوردگی موضعی در نواحی مجاور فصل مشترک ساختارسوزنی بوده و نمونه‌هایی که مستعد خوردگی بین‌دانه‌ای می‌باشند، نواحی مجاور مرزدانه‌ها دچار خوردگی شدیدی می‌شوند. علاوه بر این، نمونه‌هایی که مستعد خوردگی بین‌دانه‌ای بوده و اثر بهبود بخشی در آن‌ها وجود دارد، مورفولوژی سطوح خورده شده به‌صورت خوردگی ترکیبی (موضعی و یکنواخت) مشاهده می‌شود که زبری سطح آن در مقایسه با نمونه‌ای که تمپر نشده، بیشتر است.

٤- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، خوردگی بین‌دانه‌ای نمونه‌های فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی که در بازه‌های زمانی مختلفی تحت عملیات حرارتی تمپر قرار گرفته بودند، با استفاده از روش‌های مرسوم کیفی، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی و همچنین روش نوین طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر SEM مربوط به میکروساختار نمونه‌ها نشان داد که تمپر نمونه‌ها تا ۲ ساعت موجب تشدید خوردگی بین‌دانه‌ای می‌شود، اما زمان‌های طولانی عملیات حرارتی به دلیل اثر بهبود بخشی

موجب کاهش تمایل به خوردگی بین‌دانه‌ای می‌شود. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی بیانگر رفتار فعال–پسیو برای کلیه نمونه‌ها بوده و با افزایش زمان تمپر تا ۲ ساعت، دانسیته جریان پسیو افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. پاسخ AC مربوط به روش PDEIS در ناحیه پتانسیل ترانس‌پسیو نمونه‌ها حاکی از رفتار مشابه نمونه‌ها در پتانسیل‌های اعمالی مختلف و همچنین، وجود دو ناحیه پتانسیل مجزا (۰/۹۵ تا ۱/۰۵ ولت و ۱/۱۰ تا ۱/۲۰ ولت) با مدارهای الکتریکی متفاوت برای نمونه‌ها بود. علاوه بر این، مقاومت انتقال بار نمونه‌های در پتانسیل ۱/۱۰ ولت در ناحیه ترانس پسیو که حلقه القایی مربوط به واجذب لایه پسیو در نواحی حساس شده تکمیل می‌شود به‌عنوان معیاری برای مقایسه خوردگی بین‌دانه‌ای این نوع از فولادهای زنگ‌نزن در نظر گرفته شد که نتایج تطابق بسیار خوبی با آزمون اچ‌الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آندی داشتند. مورفولوژی سطوح خورده شده پس از انجام آزمون PDEIS بر روی نمونه‌ها مؤید مکانیزم‌های انحلال لایه پسیو و انحلال فیلم پسیو به همراه واجذب لایه پسیو در نواحی تخلیه‌شده از کروم به ترتیب برای ناحیه اول و دوم پتانسیل ترانس‌پسیو بودند؛ بنابراین، با استفاده از روش PDEIS و مقایسه مقاومت انتقال بار نمونه‌ها در پتانسیل اعمالی ۱/۱۰ ولت می‌توان میزان تمایل به خوردگی بین‌دانه‌ای آن‌ها را به‌صورت کمّی (مقاومت انتقال بار در این پتانسیل) و کیفی (مورفولوژی سطوح خورده شده پس از انجام آزمون در این پتانسیل) مورد بررسی قرار داد.

۵- مراجع

[1] A. Candelaria & C. Pinedo, "Influence of the heat treatment on the corrosion resistance of the martensitic stainless steel type AISI 420," Journal of materials Science letters, vol. 22, no 16, pp. 1151-1153, 2003.

[2] R. R. B. Baboian, "Corrosion tests and standards: application and interpretation", ASTM International, 2005.

[3] B. Deng, Y. Jiang, J. Xu, T. Sun, J. Gao, L. Zhang, W. Zhang & J. Li, "Application of the modified electrochemical potentiodynamic reactivation method to detect susceptibility to intergranular corrosion of a newly developed lean duplex stainless steel LDX2101," Corrosion Science, vol. 52, no 3, pp. 969-977, 2010.

[4] ASTM G108-15, Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type, 2015.

[5] P. De Tiedra, Ó. Martín & M. San-Juan, "Effect of metallurgical evolution during post-weld aging treatment on localised corrosion of resistance spot welding joints of A286 superalloy," Corrosion Engineering, Science and Technology, vol. 53, no 5, pp. 355-361, 2018.

[6] P. R. Kannan, V. Muthupandi, K. Devakumaran, C. Sridivya & E. Arthi, "Effect of grain size on self - healing behaviour of sensitized S304HCu stainless steel," Materials Chemistry and Physics, vol. 207, no, pp. 203-211, 2018.

[7] 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: A, vol. 229, no 1-2, pp. 123-128, 1997.

[8] M. A. Melia, H.-D. A. Nguyen, J. M. Rodelas & E. J. Schindelholz, "Corrosion properties of 304L stainless steel made by directed energy deposition additive manufacturing," Corrosion Science, vol. 152, pp. 20-30, 2019.

[9] D. Kang, N. Kim & H. Lee, "Effect of Aging on the Corrosion Resistance of 2209 Duplex Stainless Steel Weldments," Metals and Materials International, vol. 25, no. 3, pp. 740-750, 2019.

[10] G. A. Ragoisha & A.S. Bondarenko, "Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy," Electrochimica Acta, vol. 50, no. 7-8, pp. 1553-1563, 2005.

[11] G. A. Ragoisha, "Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy for underpotential deposition processes," Electroanalysis, vol. 27, no. 4, pp. 855-863, 2015.

[12] J. Házì, D. M. Elton, W. A. Czerwinski, J. Schiewe, V. A. Vicente-Beckett & A. M. Bond, "Microcomputer-based instrumentation for multi-

frequency Fourier transform alternating current (admittance and impedance) voltammetry," Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 437, no. 1-2, pp. 1-15, 1997.

[13] A. Srinivasan, K. S. Shin & N. Rajendran, "Applications of dynamic electrochemical impedance spectroscopy (DEIS) to evaluate protective coatings formed on AZ31 magnesium alloy," RSC Advances, vol. 5, no. 37, pp. 29589-29593, 2015.

[14] A. Srinivasan, K. S. Shin & N. Rajendran, "Dynamic electrochemical impedance spectroscopy (DEIS) studies of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid solution," RSC Advances, vol. 4, no. 53, pp. 27791-27795, 2014.

[15] H. Gerengi, G. Bereket & M. Kurtay, "A morphological and electrochemical comparison of the corrosion process of aluminum alloys under simulated acid rain conditions," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 58, no. pp. 509-516, 2016.

[16] H. Gerengi, P. Slepski & G. Bereket, "Dynamic electrochemical impedance spectroscopy and polarization studies to evaluate the inhibition effect of benzotriazole on copper-manganese-aluminium alloy in artificial seawater," Materials and Corrosion, vol. 64, no. 11, pp. 1024-1031, 2013.

[17] J. Huang, Z. Li & J. Zhang, "Dynamic electrochemical impedance spectroscopy reconstructed from continuous impedance measurement of single frequency during charging/discharging," Journal of Power Sources, vol. 273, no. pp. 1098-1102, 2015.

[18] A. S. Bandarenka, "Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy," Analyst, vol. 138, no. 19, pp. 5540-5554, 2013.

[19] K. Darowicki, J. Orlikowski & A. Arutunow, "Dynamic electrochemical impedance spectroscopy measurements of passive layer cracking under static tensile stresses," Journal of Solid State Electrochemistry, vol. 8, no. 6, pp. 352-359, 2004.

[20] S. Nagarajan, M. Karthega 7 N. Rajendran, "Pitting corrosion studies of super austenitic stainless steels in natural sea water using dynamic electrochemical impedance spectroscopy," Journal of applied electrochemistry, vol. 37, no. 2, pp. 195-201, 2007.

[21] C. A. Huang, Y. Z. Chang & S. Chen, "The electrochemical behavior of austenitic stainless steel with different degrees of sensitization in the transpassive potential region in 1 M H_2SO_4 containing chloride," Corrosion science, vol. 46, no. 6, pp. 1501-1513, 2004.

[22] 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, no. 6, pp. 2283-2292, 2014
.

[23] 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 Physical Chemistry of Surfaces, vol. 51, no. 6, pp. 1027-1033, 2015.

[24] 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, no. 22, pp. 45-51, 2015.

[۲۵] خ. مرشدبهبهانی، پ. نجفی سیار و م. پاکشیر، "مطالعه تأثیر حساس شدن بر رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن دوپلکس SAF 2205 در ناحیه ترانس‌پسیو"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره. ۱۰، دوره. ۴، صفحه. ۳۳-۴۲، ۱۳۹۵.

[26] ASTM A763-14, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels, 2014.

[27] K. Morshed-Behbahani, P. Najafisayar ,M. Pakshir & M. Shahsavari, "An electrochemical study on the effect of stabilization and sensitization heat treatments on the intergranular corrosion behaviour of AISI 321H austenitic stainless steel," Corrosion Science, vol. 138, pp. 28-41, 2018.

[28] K. Morshed-Behbahani, P. Najafisayar & M. Pakshir, "Study of the Intergranular Corrosion of Sensitized UNS S31803 Stainless Steel in Transpassive Region," Journal of Materials

Engineering and Performance, vol. 25, no. 8, pp. 3418-3429, 2016.

[29] D .Y. Peña Ballesteros, M. Camacho, Y. Enrique & L. V. Barreto Hernandez, "Evaluation of the synergistic effect of erosion-corrosion on AISI 4330 steel in saline-sand multiphase flow by electrochemical and gravimetric techniques," International Journal of Electrochemistry, 2016.

٦- پی نوشت

[1] Electropotentiokinetic Reactivation
[2] Degree of Sensitization
[3] Double Loop Electropotentiokinetic Reactivation
[4] Potentiodynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy
[5] Open Circuit Potential
[6] Scanning Electron Microscope
[7] Alternative Current
[8] Electorhcmical Impedance Spectroscopy