



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

## تأثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی یکنواخت و حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - خوردگی و حفاظت از مواد

محمد مهدی دانا

اساتید راهنما

دکتر مسعود عطاپور

دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

## تأثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی یکنواخت و حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - خوردگی و حفاظت از مواد

محمد مهدی دانا

اساتید راهنما

دکتر مسعود عطاپور

دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت از مواد  
آقای محمد مهدی دانا

تحت عنوان

## تأثیر اندازه دانه بر رفتار خوردگی یکنواخت و حفره‌ای فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ ال

در تاریخ ۹۲/۱۱/۱ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر مسعود عطاپور

۱- استاد راهنمای پایان‌نامه

دکتر فخرالدین اشرفی‌زاده

۲- استاد راهنمای پایان‌نامه

دکتر محمد علی گل‌عذار

۳- استاد داور

دکتر کیوان رئیسی

۴- استاد داور

دکتر کیوان رئیسی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

کلیه‌ی حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،  
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع  
این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی  
اصفهان است.

## فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
۲	فصل اول: مقدمه
۵	فصل دوم: مروری بر مطالب
۵	۱-۲ مقدمه
۵	۲-۲ فولادهای زنگ نزن
۶	۳-۲ طبقه بندی فولادهای زنگ نزن
۷	۱ ۳ ۲ فولادهای زنگ نزن فریتی
۷	۲ ۳ ۲ فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی
۸	۳ ۳ ۲ فولادهای زنگ نزن رسوب سخت شونده
۸	۴ ۳ ۲ فولادهای زنگ نزن سوپر فریتی
۸	۵ ۳ ۲ فولادهای زنگ نزن دوفازی
۹	۶ ۳ ۲ فولادهای زنگ نزن سوپر آستنیتی
۹	۷ ۳ ۲ فولادهای زنگ نزن آستنیتی
۱۱	۴-۲ لایه رویین فولادهای زنگ نزن
۱۵	۵-۲ روش های تولید فولادهای فوق ریزدانه
۱۶	۱ ۵ ۲ ریزدانه کردن فولادهای زنگ نزن آستنیتی
۱۹	۲ ۵ ۲ ریزدانه کردن فولادهای زنگ نزن فریتی
۱۹	۳ ۵ ۲ ریزدانه کردن فولادهای زنگ نزن دوفازی
۲۰	۴ ۵ ۲ ریزدانه کردن فولادهای زنگ نزن رسوب سخت شونده
۲۱	۶-۲ مارتنزیت تغییر شکل داده شده
۲۱	۱-۶-۲ محل های جوانه زنی و مسیرهای دگرگونی $\alpha'$
۲۲	۲-۶-۲ عوامل اثر گذار بر دگرگونی مارتنزیتی
۲۳	۳-۶-۲ پایداری آستنیت و دماهای تعیین کننده در دگرگونی مارتنزیتی
۲۶	۷-۲ بررسی رفتار خوردگی فلزات فوق ریزدانه
۳۲	۸-۲ جمع بندی و هدف
۳۳	فصل سوم: مواد و روش ها
۳۳	۱-۳ مواد
۳۳	۲-۳ نورد سرد
۳۵	۳-۳ آنیل بازگشتی
۳۵	۴-۳ مشخصه یابی
۳۷	۵-۳ آزمون های الکتروشیمیایی

۴۰	<b>فصل چهارم: نتایج و بحث</b>
۴۰	۱-۴ نورد.....
۴۰	۱ ۱ ۴ بررسی ریزساختار.....
۴۳	۲ ۱ ۴ مشخصه یابی و سختی سنجی.....
۴۶	۲-۴ آنیل بازگشتی.....
۴۶	۱ ۲ ۴ اثر دما و زمان آنیل بر رشد دانه.....
۴۷	۱ ۲ ۴ بررسی ریزساختار و اندازه دانه.....
۵۰	۳-۴ ارزیابی و تحلیل آزمون های خوردگی.....
۵۱	۱ ۳ ۴ اندازه گیری پتانسیل مدار باز.....
۵۳	۲ ۳ ۴ پلاریزاسیون خطی.....
۵۵	۳ ۳ ۴ پلاریزاسیون تافل.....
۵۹	۴ ۳ ۴ پلاریزاسیون سیکلی.....
۶۵	۵ ۳ ۴ آزمون غوطه وری.....
۶۸	۶ ۳ ۴ طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.....
۷۴	۷ ۳ ۴ آزمون موت-شاتکی.....
۷۷	<b>فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات</b>
۷۷	۱-۵ نتیجه گیری.....
۷۹	۲-۵ پیشنهادات.....
۸۰	مراجع.....

## چکیده

فولادهای زنگ‌نزن با هدف تولید موادی برای مقاومت به خوردگی گسترش یافته‌اند که معمول‌ترین و پرکاربردترین آن‌ها فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ است. با توجه به اهمیت اندازه دانه و اثر چشمگیر آن بر خواص فیزیکی و مکانیکی، رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ ال با اندازه دانه‌های مختلف در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نمونه‌های با اندازه دانه‌های مختلف از طریق دگرگونی ماتنزیتی با ۸۰ درصد نورد سرد ورق فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال و بازگشت آن به آستنیت با آنیل بازگشتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان‌های ۱، ۱/۵، ۵، ۶۰ و ۱۸۰ دقیقه تولید شد. ریزساختار نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفت. طی نورد، میزان مارتنزیت تشکیل شده افزایش یافت تا ساختار از مارتنزیت اشباع شد. نورد بیشتر موجب شکسته و خرد شدن تیغه‌های مارتنزیت گردید. پس از آنیل بازگشتی نمونه‌هایی با دانه‌های هم‌محور و در اندازه دانه‌های ۰/۵، ۱، ۳، ۷ و ۱۲ میکرومتر به دست آمد. آزمون‌های الکتروشیمیایی شامل پلاریزاسیون خطی، تافل، پلاریزاسیون سیکلی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و موت-شاتکی و آزمون غوطه‌وری انجام شد. نتایج نشان داد که نمونه‌های با اندازه دانه‌های مختلف نرخ خوردگی یکنواخت یکسانی داشتند. هم‌چنین با کاهش اندازه دانه، پتانسیل حفره‌دار شدن در اثر افزایش فشاردگی لایه رویین و یا نفوذ بیشتر کروم به لایه رویین، به پتانسیل‌هایی با مقادیر نجیب‌تر افزایش یافت. نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و موت-شاتکی نشان داد که با کاهش اندازه دانه، مقاومت لایه اکسیدی و رفتار محافظتی لایه رویین بهبود یافته است.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ ال، اندازه دانه، لایه رویین.



## فصل اول

### مقدمه

راهکارهای مختلفی برای مبارزه با خوردگی وجود دارد که می‌توان به انتخاب مواد مناسب، طراحی صحیح، حفاظت کاتدی و آندی و اعمال انواع پوشش‌ها اشاره کرد. در این میان، آلیاژسازی یا انتخاب صحیح ماده یکی از اصلی‌ترین روش‌ها است. در این راستا آلیاژهایی موسوم به فولادهای زنگ‌نزن گسترش یافته‌اند که به عنوان شناخته‌شده‌ترین و پرکاربردترین آلیاژهای مقاوم به خوردگی از آن‌ها یاد می‌شود و اکنون بیش از ۷۰ گونه از انواع این فولادها وجود دارد. پایه این آلیاژها آهن بوده و دارای عناصر آلیاژی مختلفی نظیر کربن، نیکل، مولیبدن، مس، تیتانیوم است و حداقل ۱۰/۵ درصد وزنی کروم دارند. عناصر آلیاژی ذکر شده با هدف افزایش مقاومت خوردگی و خواص مکانیکی به فولادهای زنگ‌نزن اضافه شده است. مقاومت خوردگی و اکسیداسیون بالا و سهولت شکل‌پذیری از ویژگی‌های منحصربفرد این آلیاژها است. فولادهای زنگ‌نزن جزو آلیاژهایی هستند که قابلیت روپین شدن دارند و مقاومت خوردگی بالای آن‌ها به همین قابلیت باز می‌گردد. روپین شدن به نحوه تشکیل محصولات خوردگی جامد بستگی دارد [۱-۴].

زمانی محصولات خوردگی جامد تشکیل می‌شوند که غلظت یون فلزی وارد شونده به محلول به حد معینی برسد. در این حالت یون‌ها با دیگر گونه‌های موجود در محیط، تشکیل رسوب می‌دهند. از آنجا که غلظت یون فلزی در فصل مشترک فلز-محلول بیشتر است، رسوب در سطح فلز یا نزدیک سطح فلز تشکیل می‌شود. رسوبات جامد معمول، هیدروکسیدها، اکسیدها، سولفیدها و مخلوط‌های پیچیده آن‌ها است. اگر رسوب به سطح فلز نچسبد، فرایند

رسوب گذاری و خوردگی هم چنان ادامه می یابد (رفتار فعال). اگر رسوب به سطح فلز بچسبد و پیوسته و نامتخلخل باشد، نرخ خوردگی به شدت کم می شود (رفتار فعال-رویین). در این حالت مکانیزم کنترل کننده نرخ خوردگی نفوذ حالت جامد یون ها از طریق لایه رسوب تشکیل شده است [۱-۴].

ترکیب شیمیایی، نوع فازها، ناخالصی ها، اندازه و جهت قرار گرفتن دانه ها، غیریکنواختی ترکیب شیمیایی در ریزساختار عوامل مختلفی هستند که از جنبه متالورژیکی بر مقاومت خوردگی اثر گذاراند. بنابراین بررسی نحوه تغییر مقاومت خوردگی با تغییر عوامل فوق بسیار مهم و ضروری است [۱-۴].

در میان عوامل متالورژیکی موثر بر مقاومت خوردگی، اندازه دانه ها و مرز دانه ها از اهمیت زیادی برخوردارند. مرزدانه ها خواص متفاوتی نسبت به توده فلز دارند. به عنوان مثال می توان به تمایل بالای اتم های مرز دانه به واکنش و نرخ نفوذ در مرز دانه اشاره کرد. بنابراین اصلاً بعید نیست که سطوح با چگالی بالای مرزدانه، رفتار الکتروشیمیایی (خوردگی) متفاوتی از خود نشان دهند. از نظر مکانیکی رابطه هال-پیچ نشان دهنده نحوه تغییرات تنش تسلیم با اندازه دانه است ولی علیرغم تلاش های فراوان صورت گرفته، تا کنون رابطه ای مشابه بین اندازه دانه و نرخ خوردگی به دست نیامده است.

حداقل سه دلیل برای این امر وجود دارد:

- محققان از اندازه دانه و نرخ خوردگی گزارش جامعی تهیه نکرده اند.
  - در اکثر تحقیقات صورت گرفته تا امروز، فقط به بررسی آلیاژهای درشت و ریزدانه پرداخته شده است و طیفی از اندازه دانه مورد بررسی قرار نگرفته است.
  - از آنجا که فرایندهای ریزدانه کردن، علاوه بر کاهش اندازه دانه ها اثراتی بر بافت، تنش های داخلی و جدایش عناصر آلیاژی دارد، بررسی اثر اندازه دانه بر خوردگی ذاتاً مشکل و پیچیده است [۵].
- علیرغم اهمیت اثر ریزساختار بر رفتار خوردگی فولادهای زنگ نزن، تا کنون مطالعه کاملی در مورد ارتباط اندازه دانه و مقاومت خوردگی فولادهای زنگ نزن گزارش نشده است.

هدف این تحقیق بررسی اثر اندازه دانه بر رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ ال در اندازه دانه های مختلف در محلول اسید کلریدریک ۰/۱ مولار است. برای به دست آوردن نمونه با اندازه دانه های مختلف از عملیات ترمومکانیکی دگرگونی مارتنزیتی و آنیل بازگشتی استفاده شد به این ترتیب که با انجام ۸۰ درصد کار سرد بر روی ورق هایی از جنس فوق و رخداد دگرگونی مارتنزیتی، فاز آستنیت اولیه به فاز مارتنزیت تغییر شکل داده شده (مارتنزیت  $\alpha'$ ) تبدیل شد. با کنترل دما و زمان آنیل بازگشتی، نمونه هایی از فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۰۴ ال با اندازه دانه های مختلف به دست آمد. برای بررسی رفتار خوردگی نمونه های به دست آمده، آزمون های مختلفی انجام شد که عبارت اند از:

غوطه وری، پلاریزاسیون خطی، پلاریزاسیون تافل، پلاریزاسیون سیکلی، موت-شاتکی و طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی.

## فصل دوم مروری بر مطالب

### ۲-۱ مقدمه

در این فصل در ابتدا به معرفی فولادهای زنگ‌نزن و به خصوص فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی، گوشه‌ای از اهمیت و کاربرد آن‌ها پرداخته شده است. سپس توضیحاتی در رابطه با لایه رویین و لایه رویین فولادهای زنگ‌نزن ارائه شده است. روش‌های تولید فولادهای فوق ریزدانه و ریزدانه و اهمیت آن و مختصراً دگرگونی مارتنزیتی و عوامل موثر بر آن نیز مورد بررسی قرار گرفته است و در انتها به بررسی مطالعات صورت گرفته پیرامون رفتار خوردگی فلزات ریزدانه و فوق ریزدانه پرداخته شده است.

### ۲-۲ فولادهای زنگ‌نزن

در میان همه مواد، شناخته شده ترین و پر کاربردترین آن‌ها برای مقاومت در برابر خوردگی فولادهای زنگ‌نزن است. فولاد زنگ‌نزن، آلیاژ پایه آهن است که حداقل ۱۰/۵ درصد وزنی کروم دارد. اکنون در حدود ۷۰ نوع فولاد زنگ‌نزن وجود دارد. تولید سالانه فولادهای زنگ‌نزن به بیش از ۱۲/۵ میلیون تن می‌رسد و مصرف سالانه آن در ایالات متحده حدود دو میلیون تن گزارش شده است. میزان فولاد زنگ‌نزن تولید شده در دنیا تا سال ۲۰۰۷ در جدول ۲-۱ آورده شده است [۶].

جدول ۱-۲ تناژ فولاد زنگ‌نزن تولید شده در دنیا (هزار تن) [۶].

سال	۲۰۰۱	۲۰۰۲	۲۰۰۳	۲۰۰۴	۲۰۰۵	۲۰۰۶	۲۰۰۷
تناژ	۱۹۱۸۷	۲۰۶۹۰	۲۲۸۴۰	۲۴۵۷۰	۲۴۳۱۹	۲۸۳۵۹	۲۹۸۰۰

اولین تلاش برای اضافه کردن کروم به آهن ساده در اوایل دهه ۱۹۰۰ صورت گرفته است که در واقع نتیجه مقاومت خوردگی بالای فولادهای آبدکاری شده با کروم بوده است. این گروه از فولادها در دهه ۱۹۲۰ به ثبت رسیدند و در سال ۱۹۳۵ توسط انجمن مواد و آزمون آمریکا<sup>۱</sup> طبقه‌بندی شدند.

فولاد زنگ‌نزن، گروه وسیعی از آلیاژها است که هر کدام خواص فیزیکی، مکانیکی و رفتار خوردگی مختص به خود را دارا است. این فولادها به هر دو حالت ریختگی و کار شده تولید می‌شوند. این گروه به طور کلی، آلیاژهای پایه آهن است با ۱۲ تا ۳۰ درصد کروم، ۰ تا ۲۲ درصد نیکل و مقادیر اندک کربن، نیوبوم، مس، مولیبدن، سلنیوم، تانتالیوم و تیتانیوم. مقاومت خوردگی و حرارتی بالا و سهولت ساخت از ویژگی‌های این فولادهاست [۴].

## ۲-۳ طبقه‌بندی فولادهای زنگ‌نزن

سه دسته طبقه‌بندی برای فولادهای زنگ‌نزن وجود دارد. در دسته اول، طبقه‌بندی بر اساس نوع ساختار متالورژیکی فولاد زنگ‌نزن صورت گرفته است. دو طبقه‌بندی دیگر شامل AISI و UNS است که به ترتیب توسط انجمن مواد و آزمون آمریکا و انجمن مهندسان خودرو<sup>۲</sup> گسترش یافته است و با هدف طبقه‌بندی تمامی فلزات و آلیاژهای تجاری صورت گرفته است [۷، ۸].

در طبقه‌بندی اول (بر اساس ساختار متالورژیکی)، فولادهای زنگ‌نزن به هفت دسته تقسیم می‌شوند:

- فریتی
- مارتنزیتی
- آستنیتی
- رسوب سخت شونده
- سوپرفریتی
- دوفازی (فریتی-آستنیتی)

<sup>۱</sup> american society of testing and materials, ASTM

<sup>۲</sup> society of automotive engineers, EAS

• سوپر آستنیتی

### ۲-۳-۱ فولادهای زنگ‌نزن فریتی

نام این نوع فولاد از فاز فریت گرفته شده است. فریت فازی است که در آهن خالص زیر دمای ۹۱۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است. کروم جزو عناصر پایدار کننده فریت محسوب می‌شود. در آلیاژهای آهن-کروم کم کربن، آستنیت (در محدوده پایداری‌اش) فقط تا ۱۲ درصد کروم وجود دارد و در مقادیر کروم بالاتر، آلیاژ در هر دمایی کاملاً فریتی است.

کروم، اکسیدی تشکیل می‌دهد که مقاومت خوردگی بالایی دارد. این عنصر نسبت به آهن فعال‌تر بوده و در شرایط آلیاژ شده، بلافاصله تشکیل اکسید می‌دهد. افزایش درصد کروم به بیش از ۲ درصد موجب افزایش مقاومت فولاد در برابر خوردگی اتمسفری شده تا آنجا که در میزان کروم ۱۲ درصد خوردگی کاملاً متوقف می‌شود. در محیط‌های مرطوب، ۱۱ درصد کروم، از زنگ زدن فولاد جلوگیری می‌کند و به این ترتیب عبارت زنگ‌نزن تعبیر می‌شود. فولادهای زنگ‌نزن فریتی، مغناطیسی بوده، ساختار اتمی مکعب مرکزدار دارد و خواص مکانیکی آن‌ها نزدیک به فولادهای ساده کربنی است ولی داکتیلیته کمتری دارد. تحت کار سرد تا حدودی قابلیت سخت شدن دارد اما تحت عملیات حرارتی سخت نمی‌شود.

اضافه کردن مقادیر بیشتر کروم موجب بهبود مقاومت خوردگی فولادهای زنگ‌نزن فریتی در محیط‌های مخرب‌تر خصوصاً محیط‌های اکسنده در دماهای معمول و بالا می‌شود. البته در این آلیاژها افزایش درصد کروم، به ۲۸ درصد محدود می‌شود [۷، ۸].

### ۲-۳-۲ فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی

نام این دسته از فاز مارتنزیت گرفته شده است. مارتنزیت از سرد کردن سریع فولاد (کوئنچ) از ناحیه پایداری آستنیت طی یک دگرگونی برشی بوجود می‌آید. به دلیل دگرگونی از شبکه مکعب مرکزدار به تتراگونال مرکزدار، این آلیاژها قابلیت سخت شدن دارد. این دسته ۱۱ تا ۱۳ درصد کروم دارد و فرومغناطیسی است.

از آنجا که این دسته نسبت به دسته فریتی کربن بیشتر و کروم (عامل افزایشده مقاومت خوردگی) کمتر دارد، مقاومت خوردگی پایین‌تری دارد. با این حال استحکام بالا همراه با مقاومت خوردگی خوب آن‌ها موجب شده است در موقعیت‌هایی ویژه به کار روند [۷، ۸].

### ۲-۳-۳ فولادهای زنگ‌نزن رسوب‌سخت شونده

سیکل‌های حرارتی مشخصی برای رسوب دادن فازهایی معین، جهت استحکام‌بخشی به فولاد زنگ‌نزن وجود دارد. وجود یک یا برخی از عناصر آلیاژی تیتانیوم، نیوبیوم، مولیبدن، مس یا آلومینیوم در آلیاژ، موجب به وجود آمدن فاز رسوب‌کننده می‌شود. آلیاژ را می‌توان آنیل انحلالی کرد تا به صورت محلول جامد با کمترین سختی درآید. در این حالت آلیاژ شکل دهی، ماشین‌کاری یا جوشکاری می‌شود و سپس تحت عملیات حرارتی پیرسازی قرار می‌گیرد تا با رسوب فازهای مورد نظر، خواص مکانیکی آلیاژ افزایش یابد. سه گونه فولاد زنگ‌نزن رسوب‌سخت شونده وجود دارد: مارتنزیتی، آستنیتی و نیمه‌آستنیتی. گونه مارتنزیتی و آستنیتی مستقیماً تحت عملیات حرارتی سخت می‌شود. گونه نیمه‌آستنیتی، آستنیت ناپایدار است که قبل از عملیات حرارتی بایستی تحت کار به مارتنزیت تبدیل شود. این آلیاژها علاوه بر مقاومت خوردگی خوب، خواص مکانیکی خوبی دارند، البته نه به اندازه فولادهای مارتنزیتی کم‌آلیاژ. به طور کلی مقاومت خوردگی آنها کمتر از فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ است اگرچه برخی با ۳۱۶ رقابت می‌کنند [۷، ۸].

### ۲-۳-۴ فولادهای زنگ‌نزن سوپر فریتی

طی دهه ۱۹۷۰ تلاش‌های زیادی صرف تولید مواد فریتی با مقاومت بالا در برابر حفره‌دار شدن و خوردگی یکنواخت شد. اولین آلیاژی که شرایط مذکور را برآورده کرد، آلیاژی با ۲۶ درصد کروم و ۱۹ درصد مولیبدن بود. برای افزایش مقاومت خوردگی به میزان مطلوب، آلیاژ تحت خلا توسط پرتو الکترون، تصفیه شد و آلیاژ ای برای<sup>۱</sup> نام گرفت. در همین راستا آلیاژهای دیگری نیز گسترش یافت. آلیاژهای سوپرفریتی دارای مقاومت عالی در برابر حفره‌دار شدن است. گونه‌های نیکل‌دار آنها چقرمگی بهتر و حساسیت کمتری به آلودگی عناصر بین‌نشینی دارد. اگرچه به دلیل تشکیل فازهای ترد ناشی از سرعت کم انجماد، امکان تولید ورق‌هایی به ضخامت بیش از ۰/۵ سانتی‌متر وجود ندارد [۷، ۸].

### ۲-۳-۵ فولادهای زنگ‌نزن دوفازی

فولادهای زنگ‌نزن دوفازی تقریباً از ۵۰ درصد آستنیت و ۵۰ درصد فریت تشکیل شده است. این آلیاژها کروم بالا و نیکل و پایدارکننده‌های آستنیت به میزان کافی برای ایجاد ۵۰ درصد آستنیت، دارند. وجود مولیبدن موجب بهبود مقاومت خوردگی در محیط‌های کلردار، مقاومت به حفره‌دار شدن، مقاومت به خوردگی شیاری و مقاومت به

<sup>۱</sup> e-brite

خوردگی تنشی می شود. استحکام این آلیاژها نسبت به فولادهای فریتی بیشتر بوده و مقاومت خوردگی تقریباً بالاتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ دارد [۷، ۸].

### ۲-۳-۶ فولادهای زنگ‌نزن سوپر آستنیتی

فولادهای زنگ‌نزن سوپر آستنیتی با هدف تولید آلیاژهایی با مقاومت بالا در برابر خوردگی موضعی توسعه داده شدند. آلیاژهای مختلف این نوع از فولادهای زنگ‌نزن به گونه‌ای طراحی شده‌اند که هر یک از آنها یا در برابر حفره‌دار شدن یا خوردگی شیاری و یا خوردگی یکنواخت مقاومت بالاتری دارد [۷، ۸].

### ۲-۳-۷ فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی

فولاد زنگ‌نزن آستنیتی، پرکاربردترین خانواده فولادهای زنگ‌نزن است که در اتمسفرهای نسبتاً خورنده تا محیط‌های به شدت خورنده به کار می‌رود. این خانواده غیرمغناطیسی است. بدلیل وجود نیکل و منگنز در آلیاژ، در همه دماهای زیر صفر تا نزدیک نقطه ذوب، شبکه مکعب با سطوح مرکزدار دارد. تحت عملیات حرارتی سخت نمی‌شود ولی قابلیت سخت‌شدن با کار سرد دارد که در این حالت کار سرد کمی آلیاژ را فرومغناطیس می‌کند. برای رسیدن به ساختار آستنیتی بایستی حدود ۸ درصد نیکل به آلیاژ ۱۸ درصد کروم اضافه شود تا فریت به آستنیت تبدیل شود. در مقایسه با ساختار فریت، فولادهای آستنیتی چقرمه‌تر، شکل‌پذیرتر و جوش‌پذیرتر است. نیکل اضافه شده باعث بهبود مقاومت خوردگی در محیط‌های معمولی نیز شده است؛ محیط‌هایی نظیر بیشتر غذاها، اکثر مواد شیمیایی آلی، برخی مواد شیمیایی معدنی و اکثر محیط‌های طبیعی.

برای افزایش مقاومت خوردگی آلیاژ، مولیدن اضافه شده است. مولیدن، مقاومت خوردگی آلیاژ را در محیط‌های اکسنده تا حد عالی افزایش داده است، به خصوص در محلول‌های آبی. مولیدن در کنار کروم و نیکل موجب افزایش استحکام لایه رویین تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن شده است.

برای به دست آوردن خواص مطلوب، عناصر مختلف دیگری نیز به فولادهای زنگ‌نزن اضافه شده‌اند. سری ۲۰۰ بیشتر به منگنز و نیتروژن وابسته است و در سری ۳۰۰ از نیکل استفاده شده است. هر دو سری داکتیلیته و استحکام قابل قبولی دارند. در جدول ۲-۲ ترکیب شیمیایی معمول‌ترین فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی آورده شده است [۴، ۷، ۸].



جدول ۲-۲ ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی [۸].

AISI type	Nominal composition (%)					
	C max.	Mn max.	Si max.	Cr	Ni	Others <sup>a</sup>
201	0.15	7.5 <sup>b</sup>	1.00	16.00–18.00	3.50–5.50	0.25 max. N
202	0.15	10.00 <sup>c</sup>	1.00	17.00–19.00	4.00–6.00	0.25 max. N
205	0.25	15.50 <sup>d</sup>	0.50	16.50–18.00	1.00–1.75	0.32/0.4 max. N
301	0.15	2.00	1.00	16.00–18.00	6.00–8.00	
302	0.15	2.00	1.00	17.00–19.00	8.00–10.00	
302B	0.15	2.00	3.00 <sup>e</sup>	17.00–19.00	8.00–10.00	
303	0.15	2.00	1.00	17.00–19.00	8.00–10.00	0.15 min. S
303(Se)	0.15	2.00	1.00	17.00–19.00	8.00–10.00	0.15 min. Se
304	0.08	2.00	1.00	18.00–20.00	8.00–12.00	
304L	0.03	2.00	1.00	18.00–20.00	8.00–12.00	
304N	0.08	2.00	1.00	18.00–20.00	8.00–10.50	0.1/0.16 N
305	0.12	2.00	1.00	17.00–19.00	10.00–13.00	
308	0.08	2.00	1.00	19.00–21.00	10.00–12.00	
309	0.20	2.00	1.00	22.00–24.00	12.00–15.00	
309S	0.08	2.00	1.00	22.00–24.00	12.00–15.00	
310	0.25	2.00	1.50	24.00–26.00	19.00–22.00	
310S	0.08	2.00	1.50	24.00–26.00	19.00–22.00	
314	0.25	2.00	3.00 <sup>f</sup>	23.00–26.00	19.00–22.00	
316	0.08	2.00	1.00	16.00–18.00	10.00–14.00	2.00–3.00 Mo
316F	0.08	2.00	1.00	16.00–18.00	10.00–14.00	1.75–2.50 Mo
316L	0.03	2.00	1.00	16.00–18.00	10.00–14.00	2.00/3.00 Mo
316N	0.08	2.00	1.00	16.00–18.00	10.00–14.00	2.00–3.00 Mo
317	0.08	2.00	1.00	18.00–20.00	11.00–15.00	3.00–4.00 Mo
317L	0.03	2.00	1.00	18.00–20.00	11.00–15.00	3.00–4.00 Mo
321	0.08	2.00	1.00	17.00–19.00	9.00–12.00	5 × C min. Cb-Ta
330	0.08	2.00	1.5 <sup>g</sup>	17.00–20.00	34.00–37.00	0.10 TA 0.20 Cb
347	0.08	2.00	1.00	17.00–19.00	9.00–13.00	10 × C min. Cb-Ta
348	0.08	2.00	1.00	17.00–19.00	9.00–13.00	10C min. Cb-Ta 2.0 Mo 3.0 Cu
20Cb3	0.07	0.75	1.00	20.0	29.0	8 × C Min. Cb-Ta
904L	0.02	—	—	21.0	25.5	4.7 Mo 1.5 Cu

اگرچه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ بالاترین مقاومت خوردگی را در بین فولادهای زنگ‌نزن ندارد ولی به دلیل خواص مکانیکی و خوردگی مطلوب، پرکاربردترین آلیاژ در میان فولادهای زنگ‌نزن است. ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در جدول ۲-۱ آمده است. به دلیل رسوب کاربید، این نوع فولاد به خوردگی بین دانه‌ای حساس است. در صورتی که جوشکار از روش صحیح استفاده نکند، جوشکاری نیز می‌تواند منجر به این نوع حساسیت شود. بر

اساس محیط خورنده در تماس با فولاد ۳۰۴، رسوب کاربید می تواند مضر یا بی خطر باشد. در صورتیکه محیط مستعد خوردگی بین دانه‌ای باشد، فولاد ۳۰۴ مناسب کاربرد نیست.

اگر کربن آلیاژ کمتر از ۰/۰۳ درصد باشد، رسوب کاربید قابل کنترل است. آلیاژ ۳۰۴ ال چنین فولادی است. این آلیاژ را می توان بدون نگرانی از رسوب کاربید، برای مقاطع جوشکاری به کار برد. آلیاژ ۳۰۴ ان، نیتروژن دار است و در برابر حفره دار شدن و خوردگی شیاری مقاوم تر است.

فولاد زنگ نزن ۳۰۴ دارای استحکام دمای بالا، مقاومت اکسیداسیونی، سهولت ساخت و جوشکاری، داکتیلیته خوب، مقاومت ضربه مطلوب تا ۱۸۳- درجه سانتی گراد و خواص مکانیکی عالی است.

این آلیاژها را می توان ماشینکاری نمود، به زاویه خم کرد، به شکل های استوانه‌ای کشید و در مواردی که به ازدیاد طول زیاد نیاز است، به کار برد [۴، ۷، ۸].

## ۲-۴ لایه رویین فولادهای زنگ نزن

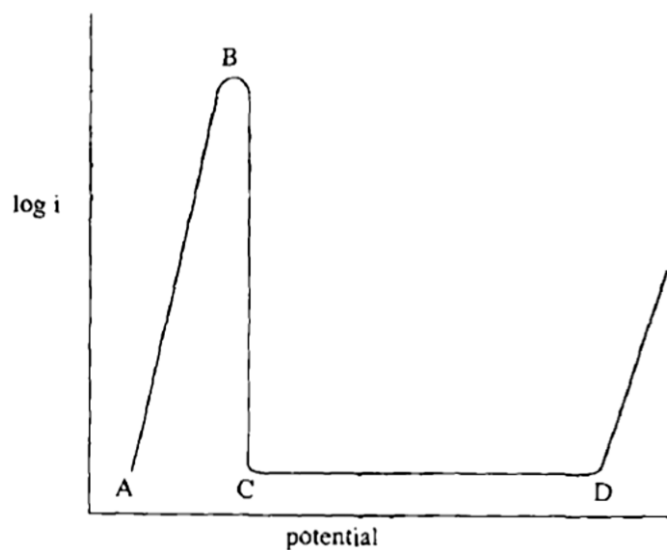
رویین شدن حالتی از خوردگی فلز با نرخ بسیار کم است که تحت نیروی محرکه یا پتانسیل های آندی و در اثر ایجاد یک فیلم جامد فصل مشترکی عموماً اکسیدی روی می دهد. از لحاظ ترمودینامیکی، فلز رویین شده ناپایدار است ولی از پایداری سینتیکی ناشی از فیلم جامد اشاره شده برخوردار است به این معنا که در صورت حذف فیلم، خوردگی با نرخ زیاد رخ می دهد. ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده روی اکثر فلزات در محدوده ۱ تا ۱۰ نانومتر است که در اثر اکسیداسیون سطح فلز تا عمق چند لایه اتمی تشکیل می شود [۲].

شماتیکی از منحنی پلاریزاسیون آندی یک فلز رویین در شکل ۲-۱ آورده شده است. یکی از ویژگی های لایه رویین این است که نرخ اکسیداسیون یا جریان خوردگی در حالت رویین ( $i_{pass}$ )، مستقل از پتانسیل است. البته این ویژگی منحصر بفرد نیست مثلاً در حالتی که نفوذ کنترل کننده واکنش خوردگی باشد نیز با تغییر پتانسیل، جریان ثابت باقی می ماند.

رویین شدن در حضور یک واکنش کاتدی که روی سطح فلز در حال انجام شدن است به "رویین شدن شیمیایی"<sup>۱</sup> تعبیر می شود. در مقابل این تعبیر، "رویین شدن الکتروشیمیایی"<sup>۲</sup> قرار دارد. هر دو پدیده الکتروشیمیایی و کاملاً یکسان هستند جز اینکه در رویین شدن شیمیایی، الکترون باید از لایه رویین عبور کند و در سطح به واکنشگر کاتدی برسد. در رویین شدن الکتروشیمیایی، الکترون با عبور از مدار خارجی به واکنشگر کاتدی می رسد [۲].

<sup>۱</sup> chemical passivity

<sup>۲</sup> electrochemical passivity



شکل ۱-۲ شمایی از منحنی پلاریزاسیون آنودی یک فلز رویین [۲].

وقتی اتم‌های سطحی فلز اکسید می‌شوند، امکان رخ داد دو فرایند وجود دارد. یا به صورت کاتیون‌های محلول وارد فاز محلول می‌شوند یا بدون جدایش از سطح، تشکیل یک فاز جامد جدید می‌دهند. در حالت اول خوردگی فعال روی داده است. در حالت دوم به صورت یک اکسید یا نمک نامحلول روی سطح باقی می‌ماند. درحالتی که رسوب از فاز محلول به وجود آید، نرم بوده و چسبندگی کمی دارد و محافظ نیست. فیلم‌های اکسیدی که رویین کننده و محافظ هستند به صورت مستقیم روی سطح فلز تشکیل می‌شوند به این ترتیب که اجزای تشکیل دهنده آن، بدون رفتن به فاز محلول تشکیل اکسید می‌دهند.

آلیاژهایی نظیر فولادهای زنگ‌نزن که دارای عناصر رویین کننده قوی (کروم) هستند، مقاومت خود را مدیون غنی شدن سطح از عنصر رویین کننده به صورت یک فیلم اکسیدی از کروم (غالباً کروم III) هستند. روش‌های آنالیز سطحی نظیر الکترون اوژه<sup>۱</sup> غنی بودن لایه اکسیدی رویین از کروم را اثبات نموده‌اند. تنها دو راه برای این غنی شدن وجود دارد که عبارت‌اند از اکسید شدن کروم درحالی که آهن زمینه باقی مانده است و انحلال آهن. اثبات شده است که در دمای محیط و در محلول‌های آبی، انحلال آهن است که موجب غنی شدن سطح از کروم می‌گردد [۲]. عموماً ساختار لایه رویین دوگانه در نظر گرفته می‌شود؛ یک لایه اکسیدی دارای یک لایه محافظ داخلی<sup>۲</sup> و یک لایه متخلخل خارجی<sup>۳</sup>. آخرین مدلی که به تشریح نسبتاً کامل و موفق ساختار، مکانیزم رشد و انحلال لایه رویین پرداخته

<sup>۱</sup> auger electron

<sup>۲</sup> inner barrier layer

<sup>۳</sup> outer porous layer

است، مدل عیوب نقطه‌ای<sup>۱</sup> است که توسط مک‌دونالد<sup>۲</sup> و همکارانش ارائه شده است. این مدل به منظور توضیح رشد و شکست فیلم‌های رویین که بر روی فلزات انفعالی<sup>۳</sup> در تماس با محیط خورنده تشکیل می‌شوند، به وجود آمده و تاکنون دارای سه نگارش می‌باشد [۲].

در نگارش اول این مدل (PDM-I) که در اوایل دهه ۱۹۸۰ ارائه شد، فیلم رویین به صورت یک تک لایه اکسیدی محافظ فرض شد که شامل جای خالی<sup>۴</sup> اکسیژنی و کاتیونی است و در فصل مشترک‌های فلز/فیلم و فیلم/محلول ایجاد و حذف می‌شود. این مدل بر مبنای مدل واگنر<sup>۵</sup> برای اکسیداسیون دما بالا ایجاد شد.

به زودی مشخص شد که نگارش اول این مدل قابل استفاده درباره فلزات در تماس با محیط‌های آبی نیست و بنابراین نگارش دوم (PDM-II) توسعه داده شد. در نگارش دوم فیلم رویین به صورت یک ساختار دولایه شامل یک اکسید محافظ در همسایگی فلز و یک لایه خارجی تشکیل می‌شود، در نظر گرفته شد. در نگارش دوم با در نظر گرفتن انحلال لایه مانع در فصل مشترک لایه مانع/لایه خارجی، حالت پایای جریان و ضخامت توضیح داده شد. واکنش‌های بین صفحه‌ای به دو دسته محافظ شبکه (واکنش‌هایی که با انجام آنها مرزها جابه‌جا نمی‌شوند) و غیرمحافظ تقسیم شد. عیوب درون شبکه‌ای نیز همراه با جای خالی کاتیونی و اکسیژنی در لایه مانع در نظر گرفته شد. نگارش سوم (PDM-III) برای توضیح حالاتی که در آنها لایه خارجی مقاومت بالایی دارد و امیدانس فصل مشترک و بنابراین نرخ خوردگی را کنترل می‌کند، گسترش داده شد. در حال حاضر نگارش چهارم این مدل برای تشریح رفتار رویین آلیاژها در حال توسعه است [۹].

لایه رویین تشکیل شده روی فولادهای زنگ‌نزن رفتاری شبیه نیمه‌هادی‌ها<sup>۶</sup> نیز دارد. با استفاده از همین خاصیت، تحقیقات بسیاری روی لایه رویین صورت گرفته است. به عنوان مثال فنگ<sup>۷</sup> و همکارانش به بررسی رویین شدن فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در محلول بافر بورات پرداختند و با روبش پتانسیل رفتار لایه رویین را بررسی نمودند. آن‌ها گزارش کرده‌اند که با افزایش پتانسیل، لایه رویین رفتار نیمه‌های نوع n، سپس نوع p، بعد نوع n و در پتانسیل‌های بالا دوباره رفتار نیمه‌هادی نوع p داشته است. این رفتارها به تغییر ترکیب شیمیایی لایه رویین نسبت داده شده است به این ترتیب

<sup>۱</sup> point defect model, PDM

<sup>۲</sup> Macdonald

<sup>۳</sup> reactive

<sup>۴</sup> vacancy

<sup>۵</sup> Wagner

<sup>۶</sup> semiconductor

<sup>۷</sup> Feng