نشریه علمی سازمان انرژی اتمی ایران
شماره ۷، بهار ۱۳۶۷

بررسی خوردگی بین دانه‌ای فولادهای حساس شده ۳۰۴ و ۳۱۶ در محیط سولفوکوپریک

ابراهیم حشمت دهکردی، حمید افتاده و هاشم خاتمی
بخش مواد
مرکز تکنولوژی هسته‌ای اصفهان
سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

دراین مقاله خوردگی بین‌دانه‌ای(Intergranular Corrosion)فولادهای ۳۰۴ و ۳۱۶ تجارتی حساس شده (sensitized) توسط تست Strause در محیط اسید سولفوریک جوشان حاوی سولفات مس مورد بررسی قرار گرفته است. تاثیر زمان حساس شدن آلیاژها در برابر پدیده خوردگی بین دانه‌ای دراین بررسی مشخص گردیده است. هم‌چنین نقش ۲ تا ۳ درصد مولیبدن در آلیاژ ۳۱۶ و تاثیر آن بر روی سرعت خوردگی بین دانه‌ای در محیط سولفوکوپریک مورد بحث قرار گرفته است. نهایتا" مقاطع شکست و میزان خوردگی فولادهای ذکر شده توسط میکروسکوب الکترونی اسکنینگ (JEOL مدل JSM) مشاهده گردیده و علل بروز پدیده خوردگی بین دانه‌ای در فولادهای زنگ نزن توصیف گردیده است.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که بالا رفتن حساسیت آلیاژ موجب تشدید خوردگی بین دانه‌ای و هم‌چنین حضور و افزایش عنصر مولیبدن تا ۳ درصد سبب پیشرفت این نوع خوردگی می‌گردد.

مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن استنیتی (Austenitic Stainless Steel) درحال حاضربکی ازپر-مصرف‌ترین آلیاژهای مرغوب جهان می‌باشند، که با توجه به مقاومت خوبشان در برابر خوزدگی عمومی (General Corrosion) درمحیط های خورنده هر روز بر مصرف آنها در صنایع هستدای، شیمیائی، تولید انرژی و سایر موارد افزوده می‌گردد. یکی از بزرگترین عیوب فولادهای استنیتی مورد بحث ترک برداشتن آنها در برابر خوردگی تحت تنش (Stress Corrosion Cracking) می‌باشد، بطوریکه در محیط‌های کلروره، قلیائی و یا حتی در حضور SH_2 و SO_2 نسبت به پدیده یاد شده حساس می‌باشند.

حساسیت فولادهای زنگ نزن استنیتی در برابر S.C.C بصورت بین‌دانه‌ای (Intergranular) یا دربافت بلورین (Transgranular) ظاهر می‌گردد. نوع ترک خوردگی بستگی به غلظت محلول

خورنده، تنش اعمال شده بر روی نمونه، درجه حرارت آزمایش، نوع محلول خورنده، ترکیب شیمیائی و حالت متالورژیکی آلیاژ دارد. گذشته از پارامترهای ذکرشده حساس شدن آلیاژ توسط عملیات حرارتی، جوشکاری و یا پس گرم‌کردن بین درجه حرارت‌های ۵۵۰ تا ۸۰۰ °C نیز سبب می‌گردد تا کربن موجود در آلیاژ (درحدود چند صد P.P.m.) با کرم موجود درآن تولید کار بیدکرم ازنوع $Cr_{23}C_6$ دربین دانه‌ها نماید. مسلما" طبیعت بین دانه‌ها درآلیاژهای پلی ـ کریستال نقش تعیین‌کننده‌ای در استحکام و پلاستیسیته فلز دارد، بطوریکه حرکت نابجائی‌ها، مرز سیلان، خواص مکانیکی قطعه، استحکام‌کششی، مقاومت دربرابر خوردگی بین دانه‌ای متاثر از طبیعت بین دانه‌ها می‌باشد، مضاف براینکه پدیده جدایش (Segregation) در مرز دانه‌ها اتفاق می‌افتد.

آرمیجو(Armijo) (۱) وآست (Aust) (۲) پدیده جدایش در بین دانه‌ها را به کمک اندازه‌گیری سختی (Microhardness) نشان داده‌اند، بگونه‌ای که حضور ناخالصی‌هاو سدشدن نابجائی‌ها توسط مرزها سبب بالا رفتن سختی در دانه می‌گردد.

درمراحل حساس کردن آلیاژ، کرم‌وکربن تمایل شدیدی به تشکیل کاربیدکرم با محتوای حدود ۹۵ درصدکرم بصورت پیوسته یا منفرد در بین دانه‌ها دارد و فلز دراین شرایط می‌تواند حساس شود (۳). در فولادهای ۳۰۴ و ۳۱۶ یا بطور کلی فولادهای زنگ نزن استنیتی مقدار کرم متجاوز از ۱۸ درصد می‌باشد. تدمون (Tedmon) و همکاران (۴) اظهارداشته‌اند که تعادل سه گانه‌ای بین Cr، $Cr_{23}C_6$ و C در بین دانه‌ها وجود دارد که این تعادل سه‌گانه دردرجه حرارت‌های مختلف عملیات حرارتی میزان تشکیل $Cr_{23}C_6$ دررابطه با کربن محتوی فولادرا تعیین می‌کند. علی‌الاصول برای‌اینکه مرز دانه‌ها نسبت به خوردگی بین دانه‌ای مقاوم باشند، می‌بایست حداقل ۱۲ درصد کرم آزاد در مرزها وجود داشته باشد. درحقیقت این حداقل درصد از کرم می‌باشد که لازمست تا فیلم محافظ (Passive) را در مرز دانه‌ها بوجود آورد و فولاد را از خوردگی بین دانه‌ای محافظت نماید. چنانچه منطقه کاهش یافته از کرم (حدود یک میکرون در مجاورت مرز دانه) و یاخود مرز دانه کمتر از ۱۲ درصد کرم داشته باشد، حتما" خوردگی مرز دانه‌ای در قطعه اتفاق می‌افتد، که این موضوع را می‌توان توسط تست اشتراوس (Strauss) مشاهده نمود.

روش آزمایش

بدنبال مطالب یادشده شناخت مقاومت در برابر خوردگی بین دانه‌ای فولادهای ۳۰۴ و ۳۱۶ درحالت آنیل شده از یکطرف و هم‌چنین فولادهای حساس شده در زمان‌های مختلف ازطرف دیگر، امری‌اجتناب ناپذیرمی‌شود. لذا بدین منظور یک سری آلیاژ ازنوع ۳۰۴ و ۳۱۶ بصورت U شکل تهیه گردیده و میزان مقاومت بین دانه‌های آنها یا خواص متالورژیکی متفاوت، بکمک تست اشتراوس مورد آزمایش قرارگرفته و نهایتا" بکمک میکروسکوپ الکترونی اسکنینگ مقاطع شکست و میزان حساسیت نمونه‌ها با حالت‌های متالورژیکی و ترکیب شیمیائی متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است.

پنج عدد نمونه از آلیاژ ۳۰۴ و پنج عدد نمونه از آلیاژ ۳۱۶ با ترکیب شیمیائی داده شده درجدول ۱، با ابعاد ۲/۰×۵/۰×۵ سانتی‌متر تهیه گردیده و سپس توسط کاغذهای سمباده با شماره ۱۰۰۰ صیقل (Polish) مکانیکی بر روی آنها انجام گرفته است. پس از قرار دادن نمونه‌ها دردستگاه اولتراسونیک (Metason) و تمیزکاری سطوح توسط الکل‌اتیلیک، آنها را شماره‌گذاری کرده و عملیات حرارتی لازم‌طبق

جدول ۱ــ درصد ترکیب شیمیائی فولادهای بکارگرفته شده

نوع آلیاژ (درصد)	Mo	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	C
۳۰۴	—	۰/۰۳۰	۰/۰۴۵	۱ Max	۲ Max	۸–۱۲	۱۸–۲۰	۰/۰۸ Max
۳۱۶	۲–۳	۰/۰۳۰	۰/۰۴۵	۱ Max	۲ Max	۱۰–۱۴	۱۶–۱۸	۰/۰۸ Max

جدول ۲ــ عملیات حرارتی انجام شده بر روی آلیاژهای ۳۰۴ و ۳۱۶

نوع آلیاژ	شماره آلیاژ	درجه حرارت آنیلینگ (°C)	درجه حرارت حساس شدن (°C)	مدت زمان حساس شدن (ساعت)
۳۰۴	۱	—	—	—
	۲	—	—	۱۰۵۰
	۳	۱	۷۰۰	۱۰۵۰
	۴	۱۲	۷۰۰	۱۰۵۰
	۵	۴۰	۷۰۰	۱۰۵۰
۳۱۶	۱	—	—	—
	۲	—	—	۱۰۵۰
	۳	۱	۷۰۰	۱۰۵۰
	۴	۱۲	۷۰۰	۱۰۵۰
	۵	۴۰	۷۰۰	۱۰۵۰

جدول ۲ بر روی آنها انجام گرفته است .

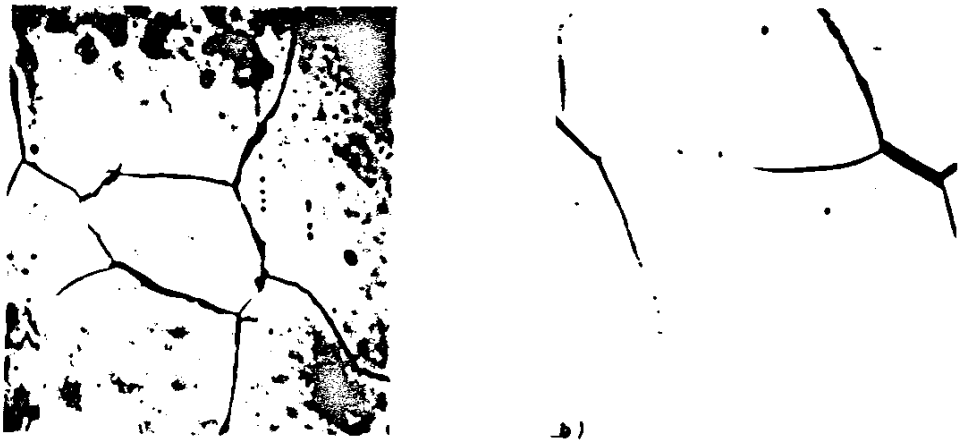
نمونه‌های شماره ۱ در حالت تحویلی از کارخانه ، تست اشتراوس بر روی آنها انجام گرفته است . نمونه‌های شماره ۲ تا ۵ از نوع ۳۰۴ و ۳۱۶ همگی در ۱۰۵۰ °C به مدت ۲۰ دقیقه تحت خلاء ۴×۱۰^{-۶} تر (Torr) به منطقه استنیت برده شده و سپس در آب سرد شده‌اند . از آنجا که تمامی عملیات گرم و سرد کردن نمونه‌ها تحت خلاء بالا انجام می‌گیرد ، لذا هیچگونه اکسیداسیونی درسطح بوجود نمی‌آید . مجددا" نمونه‌های شماره ۳ ، ۴ و ۵ از هر دو نوع فولاد تحت خلاء یاد شده به ترتیب به مدت‌های ۱ ، ۱۲ و ۴۰ ساعت در ۷۰۰ °C حساس شده‌اند . پس از عملیات حرارتی تمامی نمونه‌ها در محلول حاوی اسیداستیک و اسید پرکلریک تحت ولتاژ ۳۰ تا ۵۰ ولت صیقل الکتریکی گردیده و نهایتا" توسط دستگاه کشش (Instron) بطور یکنواخت بصورت U شکل در آمده‌اند و سپس در نگهدارنده‌ای به شکل E از جنس فولاد مربوطه قرار گرفته‌اند . همگی نمونه‌ها بدون اینکه با یکدیگر تماس داشته باشند به منظور آزمایش اشتراوس به مدت ۲۴ ساعت در محلول جوشان (۹۵ °C) با ترکیب زیر قرار گرفته‌اند :

H_2O	۸۰۰ cc
H_2SO_4	۵۰ gr (d=۱/۸۴)
$CuSO_4$	۱۰۰ gr
Cu	۵۰ gr

یافته‌ها و بررسی آنها

مشاهدات میکروسکوپی نوری و اسکنینگ الکترونی نشان می‌دهد که نمونه‌های شماره ۱ و ۲ از هردو نوع فولاد هیچگونه خوردگی درسطوح و بین دانه‌های آنها ظاهر نگردیده است و آلیاژها کاملا" در برابر پدیده خوردگی بین دانه‌ای مقاوم بوده‌اند .

در نمونه‌های شماره فولاد ۳۰۴ و ۳۱۶ کربورکرم در مرز دانه‌ای هر دو نمونه تشکیل گردیده ولی مقدار کرم موجود در مرزها بیش از ۱۲ درصد می‌باشد ، بطوریکه علی‌رغم وجود کربورها در بین دانه‌ها ، آلیاژها به پدیده (IG.C) حساس شده‌اند که در میکروگرافهای a و b شکل ۱ نشان داده شده است . در شکل ۲ میکروگراف C درمنطقه تغییر فرم پلاستیکی خطوط لغزش (Slip Bands) مشاهده می‌شود . این نتایج توسط کوان (Cowan) و همکاران (۵) با آزمایشات انجام شده بر روی فولاد ۳۰۴ محتوی ۰/۰۷ درصد کربن مورد تائید می‌باشد . در حقیقت مقدار کرم در مرز دانه‌ها حدودا" بین ۱۴ تا ۱۵ درصد بوده ، بطوریکه توانسته است فیلمی محافظ در بین دانه‌ها بوجود آورد . حال چنانچه آلیاژی را که یک ساعت تحت عملیات حرارتی در ۷۰۰ °C بوده ، به مدت طولانی در ۵۵۰ °C گرم کنیم ، کاهش درجه حرارت باعث برقراری تعادل بین Cr و $Cr_{23}C_6$ می‌شود و سبب حساس شدن فولاد به IG.C. می‌گردد . نمونه‌های شماره ۴ از نوع فولاد ۳۰۴ و ۳۱۶ که به مدت ۱۲ ساعت در ۷۰۰ °C حساس گردیده‌اند ، پدیده IG.C. بر روی آنها اتفاق افتاده ، که البته در مورد نمونه ۳۰۴ این موضوع بصورت جدا شدن دانه‌ها از سطح (Removale) ظاهر گردیده که در میکروگراف d شکل ۲ نشان‌داده شده است . ولیکن در مورد نمونه ۳۱۶ بصورت شکاف‌های بین دانه‌ای شدید ظاهر می‌گردد (شکل ۳، میکروگراف e) . نهایتا" فولادهای شماره ۵ از نوع ۳۰۴ و ۳۱۶ با مدت زمان نگهداری ۴۰ ساعت در ۷۰۰ °C هر دو بسیار حساس گردیده‌اند ، بطوریکه نمونه ۵ از نوع ۳۱۶ در محلول شکسته است . مقاطع شکست در میکروگراف‌های g و f شکل ۳ مشاهده می‌شوند . همانگونه که ملاحظه می‌شود ، دانه‌ها در این شرایط پیوستگی خود را از دست داده و بطور منفرد در سطح شکست وجود دارند . همین موضوع



شکل ۱ــ میکروگراف‌های a (۱۵۰۰×) و b (۲۰۰۰×)
تشکیل کربورکرم را در بین دانه‌ها نشان می‌دهد.

شکل ۲ــ میکروگراف‌های c (۶۰۰×) و d (۵۵۰×)
بترتیب SLIP-BANDS و کنده‌شدن دانه‌ها
را از سطح آلیاژ ۳۰۴ و ۳۱۶ نشان می‌دهد.

شکل ۳ـ میکروگراف‌های e (×۲۰۰)، f (×۹۰۰) و g (۱۳۰) نحوه ترک ـ خوردگی و مقاطع شکست را در فولادهای ۳۰۴ و ۳۱۶ حساس شده نشان می‌دهد.

در نمونه‌های شماره ۵ فولاد ۳۰۴ نیزملاحظه‌میگردد . با این تفاوت که فولاد یاد شده در محلول شکسته است .

بحث و نتیجه‌گیری

همانگونه که نتایج آزمایشات نشان می‌دهد ، چناچه آلیاژ ۳۰۴ و ۳۱۶ مدتی (حدود چندساعت) در درجه حرارت $700\ ^{\circ}C$ قرار گیرند ، نسبت به پدیده I.G.C. حساس می‌گردند . ولی در شرایط یکسان میزان حساسیت ۳۱۶ بیشتر از ۳۰۴ در این آزمایش ظاهر می‌گردد . گذشته از اینکه مقدار کرم فولاد ۳۱۶ بطور متوسط حدود ۲ درصد کمتر از ۳۰۴ می‌باشد ، تفاوت عمده دراین است که فولاد ۳۱۶ حاوی ۲ تا ۳ درصد مولیبدن می‌باشد که در آلیاژ ۳۱۶ بعنوان عنصر آلیاژی و در آلیاژ ۳۰۴ بصورت ناخالصی درحد چند P.P.m وجود دارد . لوین (Levin) وهمکاران (۶) به کمک آنالیز شیمیائی تائید کرده‌اند که مولیبدن درهردو آلیاژ خود را به مرز دانه‌ها می‌رساند . از طرف دیگر بسیاری از محققین (۷ و ۸) ثابت کرده‌اند که وجود مولیبدن در فولادهای استنیتی زنگ نزن سبب افزایش دامنه پاسیواسیون(Passivation) می‌گردد و همچنین ثابت شده است که ماکزیمم حلالیت با افزایش مولیبدن در آلیاژ محلول‌های اسیدی طبق رابطه زیر کاهش می‌یابد (۹) :

$$I_c = 15471+373\ (\%Mn)-1240\ (\%Cu)-75\ (\%Mo)+7600\ (\%S)-6500\ (\%C)$$

که دراین رابطه I_c جریان بحرانی می‌باشد . بطور کلی می‌توان اذعان داشت که در محیط های نسبتا" اسیدی ، بازی و کلروره ، مولیبدن نقش ارزنده‌ای در برابر خوردگی عمومی و خوردگی سوزنی (Pitting Corrosion) دارد . اما آنچه مربوط به پدیده خوردگی بین دانه‌ای فولادهای حساس شده می‌گردد ، حضور و افزایش عنصرمولیبدن حتی تا ۳ درصد سبب پیشرفت خوردگی در مرز دانه‌ها می‌گردد . وارن (Warren) و همکاران (۱۰) اظهار داشته‌اند که در آلیاژهای ۳۱۶ و ۳۱۷ و حتی آلیاژهای با درصد بالای نیکل که محتوی مولیبدن باشند ، عملیات حرارتی در محدوده ۷۰۰ تا $850\ ^{\circ}C$ می‌تواند سبب تشکیل فاز زیگما(Sigma) در مرز دانه گردد و این موضوع باعث افزایش حساسیت آلیاژ به خوردگی بین دانه‌ای می‌گردد . لازم به‌یادآوری است که مولیبدن هم‌چنین درفولاد‌های استنیتی موجب افزایش پدیده خوردگی تحت تنش در محلول‌های شدیدا" خورنده می‌گردد . دراین راستا بعضی پژوهشگران مسئله حساسیت به خوردگی تحت تنش را در اثر تشکیل Ordres Clusters ، انرژی نقص چیدن (Stacking Fault Energy) و یا نحوه قرار گرفتن نابجائی‌ها در ساختار یا بافت ریز آلیاژ می‌دانند (۱۳ و ۱۲) و عده‌ای دیگر واکنش‌های شیمیائی پایه‌ای و خاصیت الکترونی فیلم پاسیو را موثر درخوردگی تحت تنش به حساب می‌آورند (۱۱) .کوریو(Corriou) (۱۴) نقش مولیبدن در فولادهای زنگ نزن استنیتی را چنین توجیه می‌نماید که در محلول‌هائی که به شدت خورنده نیستند ، مکانیزم خوردگی تحت تنش بدین صورت بوجود می‌آید که معمولا" ترکها از حفره‌های ایجاد شده شروع و رشد می‌کنند ، لذا محیط های شدیدا" خورنده مانند کلرورمنگنز ($MgCl_2$) اشباع شده و جوشان ، فرصت تشکیل حفره‌ها را در سطح آلیاژ نمی‌دهد . بدین دلیل در مورد نقش مولیبدن در فولاد دچار تناقض می‌گردیم . بطوریکه‌در محیط های خورنده صنعتی که معمولا" میزان خوردگی بشدت تست‌های آزمایشگاهی از قبیل کلرورمنگنز اشباع و جوشان نیست ، مولیبدن می‌تواند تا حدودی نقش مثبت دربرابر پدیده خوردگی تحت تنش داشته باشد (۱۵) ، زیرا که حفره‌هائی که ترکها از آنجا شروع و رشد می‌کنند درآلیاژ حاوی مولیبدن دیرتر

بوجود می‌آیند . همین موضوع در مورد خوردگی مرز دانه‌های برای آلیاژ ۳۱۶ حساس شده بدینصورت توجیه می‌گردد که در محیط های شدیدا" خورنده مثل محیط سولفوکوپریک جوشان و اسید نیتریک ۱۴ نرمال جوشان ، مولیبدن نقش مضری دارد ، ولیکن در محیط های اسید با نرمالیته پائین‌تر مانند اسید نیتریک ۲ نرمال تا زیر درجه حرارت ۵۰ °C ، فولاد زنگ نزن ۳۱۶ حاوی ۲ تا ۳ درصد مولیبدن می‌تواند مقاوم باقی بماند .

References

1. J.S. Armijo, Corrosion, Vol.21, P.235 (1965).
2. K.T. Aust, J.S. Armijo, E.F. Koch and J.W. Westbrouk, Trans, ASM, Vol. 61, P. 270 (1968).
3. Metals Handbook, Vol.1, P. 422 (1978).
4. C.S. Tedmon, Jr., D.A. Vermillyea, and J.H. Rosolowski, J. Electrochem. Sit. Vol.118, P. 192 (1971).
5. R.L. Cowan and. G.M. Gordon, General Electric Company, Pleasanton, California, USA (1974).
6. I.A. Levin, Editor, Intercrystalline Corrosion and Corrosion of Metals Under Stress, Consltants Bureau, New-York, P.8 (1962).
7. M. DA Cunha Belo, B. Rondot, J. Berger and J. Montuelle, Nem. Sci. Rev. Metallurgie, No.10 (1973).
8. E.A. Lizlovs and A.P. Bond, J. Electrochem. Soc. Vol.22, P. 118 (1971).
9. B. Rondot, M. Dacunha Belo, J. Montuelle, Mem. Sci, Rev. Metallurgie (1975).
10. D. Warren, Corrosion, Vol.15, P. 213 (1959).
11. J.M. Gras, N. Lacoudre and G. Ocampo, Report E.D.F. No. P/539/80/06 (1980).
12. P.R. Swann, Corrosion, P.102 (1963).
13. A.E. Bessis, Phys. Stat, Sol., 57 (a), K157 (1980).
14. H. Coriou, Industries Atomiques, Spatiales, No 2 et 3 (1972).
15. S. Brunet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, M. Pelras, Desalination, 3, P.118 (1967).

STUDY OF INTERGRANULAR CORROSION OF SENSITIZED 304 and 316 STAINLESS STEEL IN SULFOCUPRIC MEDIUM

Ebrahim H. Dehkordi, Hamid Oftadeh, and
Hachem Khatami
Isfahan Nuclear Technology Center
Atomic Energy Organization of Iran
Islamic Republic of Iran

Abstract

In this article, the intergranular corrosion of sensitized commercial 304 and 316 stainless steels, using Strauss Test in boiling sulfuric acid containing copper and copper sulfide is studied. The effect of sensitization time of alloys in intergranular corrosion phenomena is determined.

The role of 2 to 3% molybdenum in the 316 alloy and its effect of the I.G.C. in the medium is also studied. The fracture section and rate of corrosion in stainless steel are observed by electron microscopy and the cause of I.G.C. in such conditions is discussed. The results show that the I.G.C. increases with alloy sensitization and the presence of 3% Mo speeds up this particular type of corrosion.