

(خوردگی بین دانه ای در فولادهای زنگ نزن آستنیتی : Intergranular Corrosion in Austenitic stainless steels

خوردگی بین دانه ای باعث انهدام های متعدد فولادهای زنگ نزن 8-18 شده است. این نوع خوردگی در محیطهایی اتفاق می افتد که آلیاژ در آن محیط دارای مقاومت بسیار خوب یا عالی می باشد. موقعیکه این فولادها در محدوده ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده می شوند، باصطلاح مستعد و آماده برای خوردگی بین دانه ای می شوند. این حالت را حساس شدن^۱ می گویند. مثلاً روش اینکه در آزمایشگاه یک نمونه را عمداً حساس کنیم این است که آنرا در ۶۵۰ درجه سانتیگراد به مدت یکساعت حرارت دهیم [29].

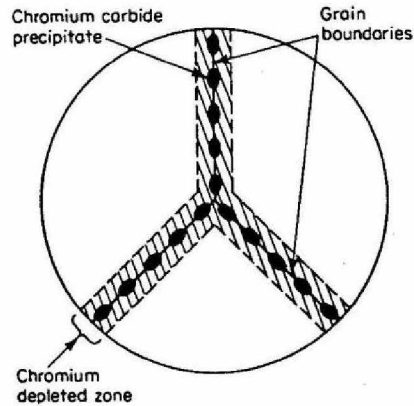
خوردگی بین دانه ای در اثر فقیر شدن^۲ یا تخلیه شدن نواحی مجاور مرز دانه ها نسبت به کرم می باشد. افزودن کرم در فولاد معمولی باعث مقاوم شدن آن در اکثر محیطها می شود (خاصیت زنگ نزن). معمولاً برای اینکه فولاد باصطلاح زنگ نزن بشود، بیشتر از ۱۰ درصد کرم لازم است. اگر مقدار کرم بشدت کم شود، سرعت خوردگی تقریباً به مقدار سرعت خوردگی فولاد معمولی خواهد رسید [29].

در محدوده درجه حرارت ذکر شده، کاربید کرم $Cr_{23}C_6$ (و کربن) تقریباً در محلول جامد نامحلول بوده و چنانچه مقدار کربن حدود ۰/۰۲ درصد یا بیشتر باشد بصورت رسوباتی از محلول جامد جدا می شود، و در نتیجه در حوالی مرز دانه ها کرم از محلول جامد خارج شده و نتیجه آن فلزی با درصد کرم پائین در نواحی مجاور مرز دانه ها می باشد. تحت اثر محلول شیمیائی، کاربید کرمی که در مرز دانه ها راسب شده خورده نخواهد شد، بلکه نواحی تخلیه شده از کرم در حوالی مرز دانه خورده خواهند شد، بعلت نداشتن کرم (یا پائین بودن مقدار آن) این نواحی از مقاومت کافی در محیط خورنده برخوردار نیستند. فولاد زنگ نزن معمولی 8-18، نوع 304 معمولاً دارای ۰/۰۶ تا ۰/۰۸ درصد کربن است، لذا مقادیر مازاد کربن برای راسب شدن کاربید کرم وجود دارد. این وضعیت در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. در درجه

¹ - Sensitization

² - Depletion

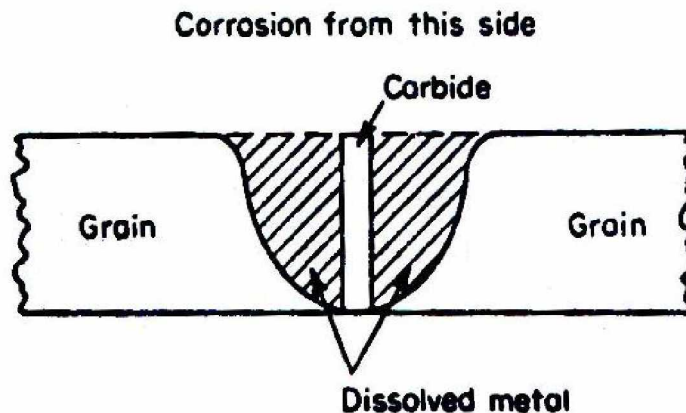
حرارت حساس شدن کربن به سهولت بطرف مرز دانه ها نفوذ (دیفوزیون) می کند ولی کرم از موبیلیته کمتری در این درجه حرارت برخوردار است. سطح موجود در مرز دانه ها تشکیل سطوح جدید و یا به عبارت دیگر کاربرد کرم را آسان تر می سازند [29].



شکل (۴-۱): نمایش شماتیکی مرز دانه ها در فولاد زنگ نزن نوع 304 که حساس شده است [29]

دلایلی وجود دارند که نشان می دهند مقدار کرم در مرز دانه ها خیلی کم می شود یا حتی صفر می گردد. فرض کنید مقدار کرم در مرز دانه ها به ۲ درصد تقلیل پیدا کند، در نتیجه مقاومت خوردگی مرز دانه ها کم می شود. چون آلیاژ با ترکیب شیمیائی مختلف در تماس با یکدیگر بوده و نسبت سطحی بسیار نامناسبی وجود دارد، نواحی تخلیه شده از کرم دانه ها را محافظت خواهند نمود. در نتیجه نواحی مرزی بسرعت خورده می شوند و خود دانه ها یا خورده نخواهند شد و یا اگر خورده شوند، مقدار خوردگی آنها اندک خواهد بود [29].

اگر این آلیاژ بصورت ورق نازکی بود و سطح مقطع مرز دانه ها را مشاهده می کردیم، چیزی شبیه به شکل ۴-۲ می دیدیم. نواحی خورده شده بصورت شیارهای باریک و عمیق در بزرگ نمائی های پائین (مثلاً ۱۰*) دیده می شدند [29].



شکل (۴-۲): مقطع ناحیه خورده شده شکل ۴-۱ [29]

رسوبات کاربید کرم را ، سالها بعنوان " ذرات " در نظر می گرفتند زیرا آنقدر کوچک بودند که امکان مطالعه عمیق آنها بوسیله میکروسکوپ نوری وجود نداشت . نیلسن و ماهلا^۱ از شرکت دوپانت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی نشان داده اند که کاربیدها تشکیل یک لایه نازکی بدور دانه ها با ساختمانی شبیه برگ می دهند . شکل ۳-۴ که نتایج کار آنها را نشان می دهد ، کاربیدهای کرم برگ مانند را نشان می دهد بعد از آنکه قسمت فلزی بوسیله اسید کلریدریک قوی حل شده است . این همچنین بر نکته ای که در شکل ۲-۴ نشان داده شده تأکید می کند که خود کاربیدها خورده نمی شوند . و فلزی که در مجاورت آنها قرار دارد از کرم فقیر گردیده خورده می شود . در حقیقت اسید کلریدریک قوی تمام آلیاژ نوع 8-18 را بدون توجه به نوع عملیات حرارتی حل می کند [29].



شکل (۳-۴) : تصویر میکروسکوپی الکترونی کاربیدها که از فولاد زنگ نزن 304 جدا گردیده اند ($\times 13000$) [29]

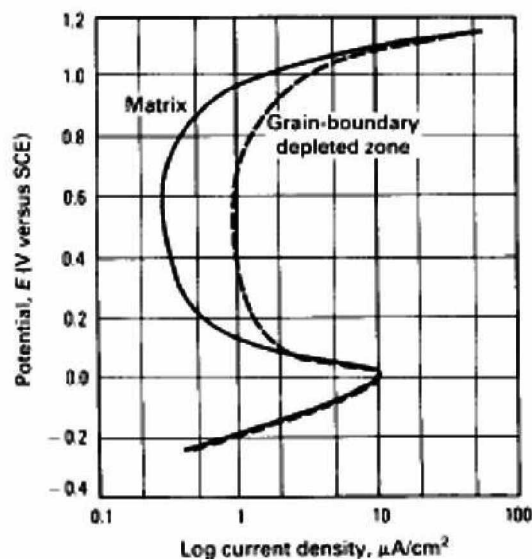
۲-۴) بررسی الکتروشیمیایی خوردگی بین دانه ای :

Electrochemical Mechanisms Of Intergranular Corrosion

تغییرات متالورژیکی که منجر به خوردگی بین دانه ای می شوند همیشه در ریز ساختار ، قابل رؤیت نیستند ، بنابراین ، آزمایشات خوردگی ممکن است بهترین نشانه های آشکار سازی حساسیت ، تغییرات متالورژیکی باشد [4].

¹ - Nielsen , Mahla

شکل ۴-۴ وضعیت الکتروشیمیایی خوردگی بین دانه ای را نمایش می دهد. منحنی های پولاریزاسیون (قطبی سازی) برای نواحی مرز دانه ها و زمینه، نشان داده شده است [4].



شکل (۴-۴): رفتار قطبی شدن آندی یک آلیاژ فعال - غیر فعال با نواحی مرز دانه ای فقیر شده [4]

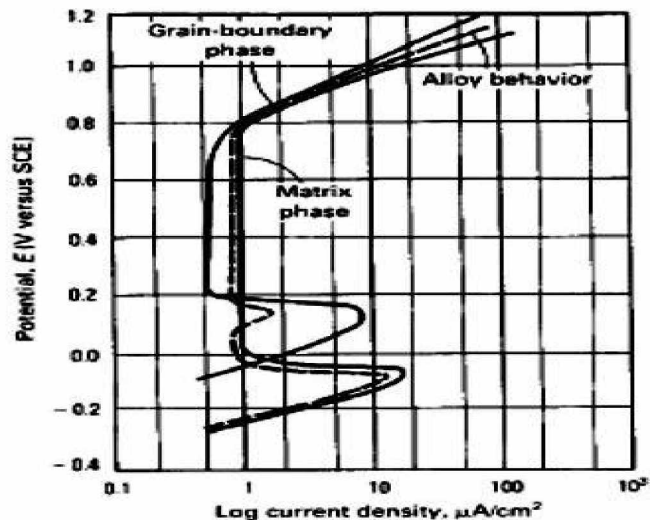
سیستم انتخاب شده به صورتی است که رفتار فعال^۱ و غیر فعال^۲ را نمایش می دهد. برای مثال، فولاد زنگ نزن کرم - نیکل در اسید سولفوریک. نکات مختلفی را می بایستی در نظر داشت: اختلاف در نرخ خوردگی با پتانسیل، تغییر می کند. نرخ های خوردگی در محدوده های فعال و ترانسپورویو^۳، نزدیک و مشابه می باشد و به طور قابل ملاحظه ای با پتانسیل در محدوده پسیو، تغییر می کند [4].

خوردگی بین دانه ای معمولاً نتیجه مرز دانه های فعال و زمینه غیر فعال نیست. تغییرات در ترکیب شیمیایی موجب تغییر در نرخ های خوردگی در پتانسیل مشابه و در ناحیه پسیو می شود. همان طور که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، هنگامی که بیش از یک فاز فلزی در آلیاژی حضور دارد، رفتار پولاریزاسیون (قطبی شدن) آن، اندازه متوسط مجموع رفتار هر فاز است. در این حالت است که سطوح فعال - غیر فعال، ایجاد می شوند [4].

¹-Active

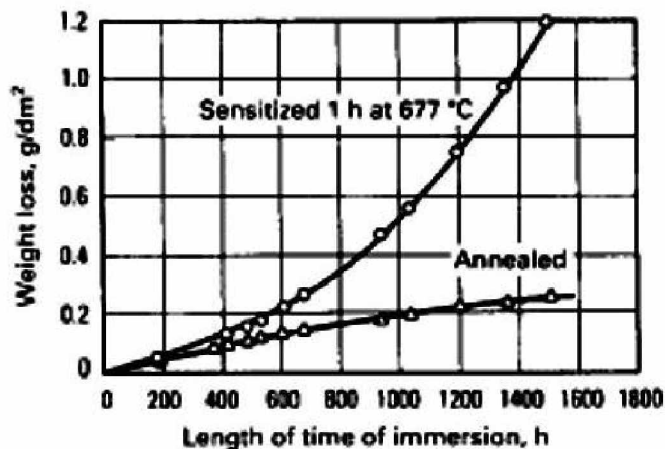
² - Passive

³ - Transpassive



شکل (۴-۵): رفتار قطبی شدن آندی در یک آلیاژ دو فازی فعال - غیر فعال [4]

زمانی که یک آلیاژ دستخوش خوردگی بین دانه ای می شود ، معمولاً سرعت از دست دادن وزن آن ، با گذشت زمان تسریع می شود . همچنان که سطح مرز دانه ای تجزیه شود ، دانه های متأثر نشده نیز تحت زوال قرار گرفته و از بین می روند که به افزایش کاهش وزن منتج می گردد . منحنی های از دست رفتن وزن - زمان برای یک آلیاژی که دستخوش خوردگی بین دانه ای شده است در شکل ۴-۶ نمایش داده شده است [4] .



شکل (۴-۶): خوردگی فولاد نوع 304 در اسید سولفوریک جوشان ۱۰% [4]

همان طور که در قبل اشاره شد ، حساس شدن (رسوب کاربید در مرز دانه ها) وقتی رخ می دهد که فولاد زنگ نزن آستنیتی برای مدتی در محدوده ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی گراد

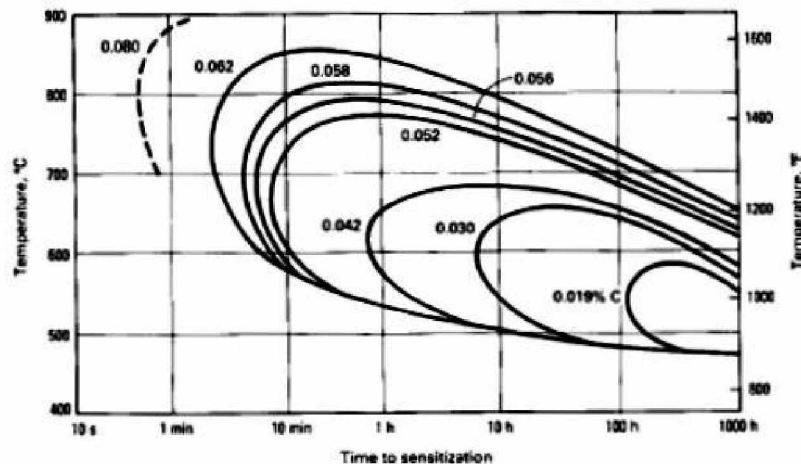
، حرارت داده شود . زمان حرارت دادن تعیین کننده مقدار رسوب کاربید می باشد . وقتی که رسوب نسبتاً مستمر باشد ، تهی شدن موجب مستعد شدن فولاد زنگ نزن به خوردگی بین دانه ای می شود که از انحلال لایه کم کربن که اطراف هر دانه را احاطه کرده است نتیجه می گردد . همچنین حساس شدن ، موجب کاهش مقاومت به خوردگی سایر انواع خوردگی از جمله حفره دار شدن^۱ خوردگی شیاری و خوردگی تنشی^۲ می شود [4] .

۳-۴ اثر عملیات حرارتی بر پدیده حساس شدن :

Effect Of Heat Treatment In Sensitization

عملیات حرارتی نامناسب می تواند تغییرات زیان آوری بر ریز ساختار فولادهای زنگ نزن ، تولید کند که می توان به مشکلات بسیار بزرگی همچون رسوب کاربیدها (حساس شدن) و رسوب فازهای گوناگون بین فلزی همچون σ ، χ و γ_2 ، اشاره نمود [4] .

منحنی های زمان - دما - حساس شدن ، جهت راهنمایی برای جلوگیری از حساس شدن در دسترسند و تأثیر محتوای کربن بر این پدیده را بیان می کنند (همچنان که در شکل ۴-۷ نشان داده شده است) . شکل ۴-۷ نشان می دهد که فولاد زنگ نزن 304 محتوی ۰/۰۶۲ درصد کربن می باشد . می بایستی پایین تر از ۵۹۵ درجه سانتی گراد در حدود ۵ دقیقه سرد شود تا از حساس شدن جلوگیری شود ولیکن نوع 304 L با ۰/۰۳ درصد کربن می بایستی در مدت زمان ۲۰ ساعت پایین تر از ۴۸۰ درجه سانتی گراد سرد شود تا به درجه حساس شدن نرسد [4] .



شکل (۴-۷) : منحنی های زمان - دما - حساس شدن برای فولاد زنگ نزن نوع 304 در ترکیبی

از H_2SO_4 با $CuSO_4$ [4]

¹- Pitting

²- SCC- Stress Corrosion Cracking

این نمودارها معمولاً راهنما می باشند و می بایستی قبل از آنکه در انواع مختلف فولادهای زنگ نزن اعمال شوند، تأیید گردند [4].

در صورتی که نوع 3041 در معرض عملیات جوشکاری برای مدت زمان کوتاهی قرار گیرد از حساس شدن مصون می ماند ولیکن در صورتیکه زمان عملیات جوشکاری زیاد باشد حساس خواهد شد [4].

آنیل کردن تنها راه تصحیح حساس شدن فولادهای زنگ نزن می باشد، بواسطه اینکه فولادهای زنگ نزن مختلف نیاز به دماهای مختلف، زمان های مختلف و روشای مختلف کوئچ دارند، مصرف کنندگان می بایستی اطلاعات لازم را از تولید کنندگان اینگونه فولادها دریافت کنند. آزمایشات مختلفی می تواند موجب آشکارسازی حساس شدن شود که از رسوب کاربید در فولادهای آستنیتی و فریتی منتج می شود که این آزمایشات در استانداردهای ASTM A763 و ASTM 262 به طور کامل تشریح شده است [4].

۴-۴) گونه های مختلف خوردگی بین دانه ای :

Model Of Intergranular Corrosion

Weld Decay

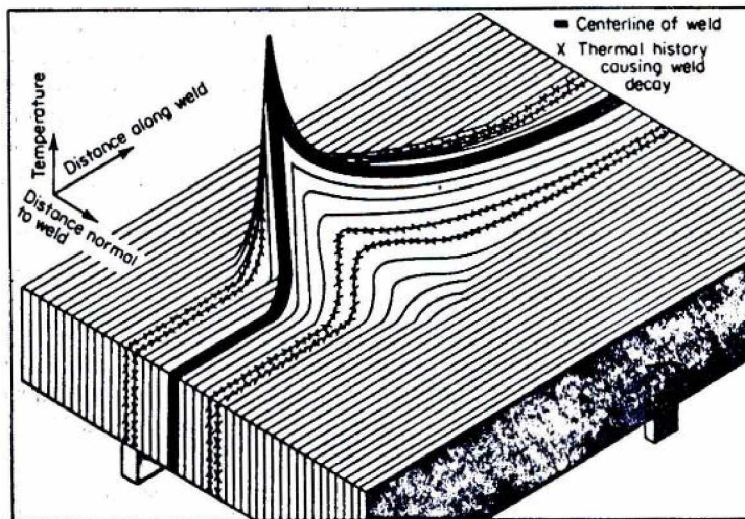
۴-۴-۱) فاسد شدن خط جوش

قبل از آنکه مکانیزم خوردگی بین دانه ای روشن شود، در تاریخ فولادهای زنگ نزن، انهدام های زیادی واقع گردید. هنوز هم موقعی که این اثر در نظر گرفته نشود، انهدام هائی صورت می گیرد. این حالت در ساختمانهایی که جوشکاری شده اند واقع می شود و ناحیه خورده شده بموازات خط جوش و نزدیک به آن است بدین جهت آنرا فاسد شدن یا پوسیدگی خط جوش نیز می نامند. این ناحیه در شکل ۴-۸ در سمت راست خط جوش، نشان داده شده است. ظاهر زبر و شکر مانند بخاطر دانه هائی است که بیرون زده اند و هر لحظه ممکن است از فلز جدا شوند. این نمونه بعد از جوشکاری در معرض اسید نیتریک جوشان قرار گرفت. عدم وجود پوسیدگی در طرف چپ خط جوش در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد [29].



شکل (۴-۸): خوردگی بین دانه ای در منطقه پوسیدگی جوش - سمت راست، نوع 304، سمت چپ، پایدار شده بوسیله تیتانیوم [29]

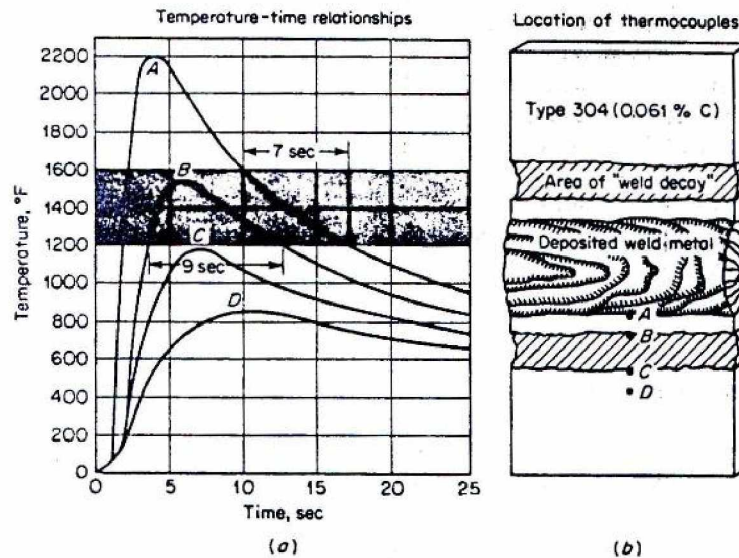
فلز در منطقه فاسد شده حتماً در محدوده درجه حرارت حساس شدن، حرارت دیده است. در شکل ۴-۹ نحوه توزیع درجه حرارت و گرما به هنگام جوشکاری، نشان داده شده است. تغییرات دما در این سیستم را می توان بدین صورت تصور نمود که اگر یک قطعه کوه مانند را روی یک میز در زیر یک سفره لاستیکی حرکت دهیم، حرکت این قطعه نشان دهنده مسیر خط جوش ورق می باشد. صعود و سقوط هر نوار نشان دهنده صعود و سقوط دما در ورق می باشد. خط سیاه رنگ وسط نشان دهنده مرکز یا خط وسط جوش است که بالاترین درجه حرارت را دارد (بالای نقطه ذوب است). در شکل ۴-۹ خطوطی که با * مشخص شده اند نشان دهنده مناطقی است که در درجه حرارت حساس شونده قرار دارند. این خطوط معادل ناحیه فاسد شدن خط جوش در شکل ۴-۹ هستند [29].



شکل (۴-۹): نحوه تغییر درجه حرارت و انتقال حرارت در مرحله جوش بطور شماتیکی. یک قطعه مخروطی را در نظر بگیرید که در زیر یک صفحه لاستیکی در حال حرکت است. صعود و سقوط هر نوار نشان دهنده صعود و سقوط درجه حرارت نقاط ورق جوشکاری شده است. [30]

شکل ۴-۱۰ همان تصویر را بصورت دیگری نشان می دهد. ترموکوپلهائی در نقاط A و B و C و D قرار داده شده اند و نحوه تغییر درجه حرارت هر کدام بر حسب زمان در حین جوشکاری رسم شده است. فلز در نقاط B و C (و بین این دو نقطه) به مدت های مختلفی در درجه حرارت حساس شدن قرار گرفته است. تغییرات درجه حرارت با زمان به اندازه یا ضخامت فلزی که جوشکاری می شود، به زمان جوشکاری و نوع جوشکاری بستگی دارد. مثلاً ورقهای

نازک سرعت جوشکاری می شوند در حالی که ورقهای ضخیم ممکن است نیاز به چند پاس جوشکاری داشته باشند. در مورد ورقهای به ضخامت ۳ میلیمتر و کمتر، زمان قرار گرفتن در درجه حرارت حساسیت زیاد نیست و در محیطهایی که بویژه از نظر این نوع خوردگی برای فولادهای زنگ نزن مضر نباشند باعث خوردگی بین دانه ای نمی شود. جوشکاری متقاطع^۱ اساساً زمان قرار گرفتن در این محدوده درجه حرارت را دو برابر خواهد نمود و مقدار قابل توجهی رسوب کاربیدی بوجود خواهد آمد [29].



شکل (۱۰-۴): درجه حرارت‌های نقاط مختلف هنگام جوشکاری قوسی فولاد زنگ نزن نوع 304 [29]

اثرات زمان و درجه حرارت یکی از دلایلی می باشد که جوشکاری قوس الکتریکی را بیشتر از جوشکاری گازی در مورد فولادهای زنگ نزن بکار می برند. جوشکاری الکتریکی با سرعت بیشتر، گرمای شدید و متمرکز تولید می نماید. جوشکاری گازی، ناحیه وسیعتری از فلز را در محدوده درجه حرارت حساسیت نگه می دارد و بدین ترتیب کاربید بیشتری راسب می گردد [29].

بایستی تأکید شود که فولاد زنگ نزن حساس شده در تمام محیطهای خورنده از بین نخواهد رفت، زیرا این فولادها غالباً در مواقعی بکار می روند که از تمام قدرت آنها در مقابل خوردگی استفاده نمی شود و مخصوصاً در محیطهایی بکار می روند که از نظر خوردگی موضعی مشکلی بوجود نمی آورند. مثالهایی از کاربردهای فولاد زنگ نزن شامل تجهیزاتی که با غذا سروکار

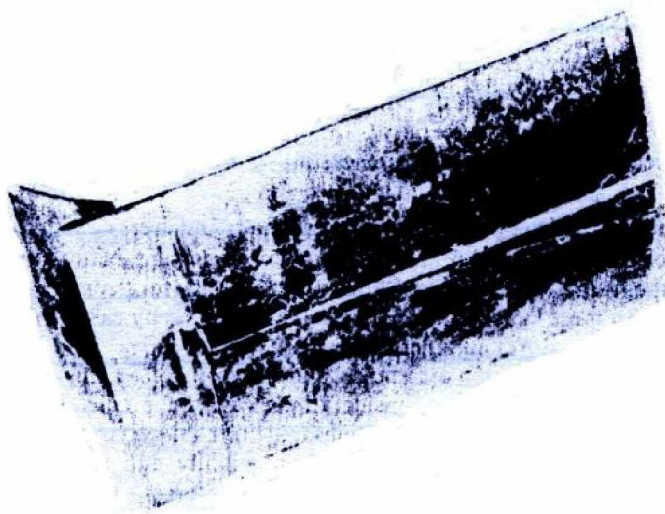
¹ - Cross Welds

دارند ، دستشوئی های آشپزخانه ، زه های اتومبیل و نمای ساختمانها می گردد . لکن در محیطهای خورنده تر باید فلز تماماً در بهترین حالت و بالاترین مقاومت در برابر خوردگی قرار داشته باشد [29].

خوردگی شیار چاقو : (۲-۴-۴) Knife Line Attack

تحت بعضی شرایط ، فولادهای زنگ نزن پایدار شده ، بطور بین دانه ای ، خورده می شوند . این حالت موقعی اتفاق می افتد که کلومیم یا تیتانیم نتوانسته اند با کربن ترکیب شده و کاربید کرم تشکیل شده باشد [29].

شکل ۱۱-۴ قسمتی از یک بشکه حاوی اسید نیتریک دودزا از جنس فولاد زنگ نزن نوع 347 ($8-18 + Cb$) را نشان می دهد . خوردگی بین دانه ای شدیدی به پهنای چند دانه در یک نوار باریک در هر دو طرف خط جوش و خیلی نزدیک به آن مشاهده می گردد . بقیه فلز ، اصلاً خورده نشده است [29].



شکل (۱۱-۴) : خوردگی شیار چاقو در فولاد زنگ نزن 347 [29]

این پدیده در دانشگاه ایالتی اوهایو مورد مطالعه قرار گرفت و مکانیزم آن بدست آمد . این نوع خوردگی بواسطه ظاهر کاملاً خاص آن ، خوردگی شیار چاقو نامگذاری شد [29].

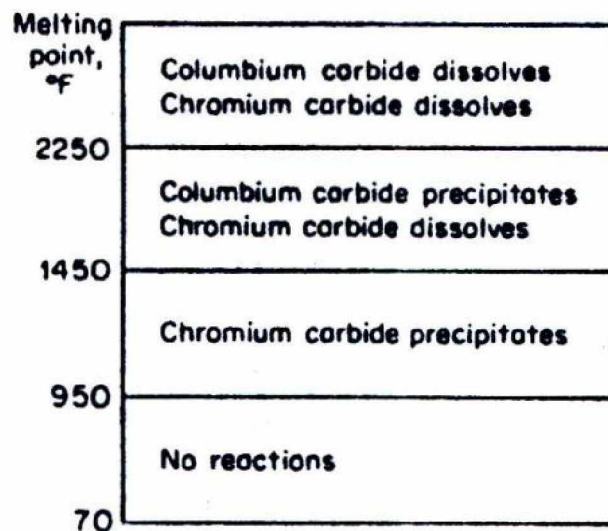
خوردگی شیار چاقو شبیه فاسد شدن جوش است ، زیرا هر دو در اثر خوردگی بین دانه ای جوشکاری می باشند . اختلاف عمده آنها عبارتند از (۱) خوردگی شیار چاقو در یک نوار باریک

و خیلی نزدیک به خط جوش، اتفاق می افتد، در حالی که فاسد شدن جوش در فاصله بیشتری نسبت به خط جوش، اتفاق می افتد، (۲) خوردگی شیار چاقو در فولادهای زنگ نزن پایدار شده، اتفاق می افتد و (۳) تاریخچه حرارتی فلز در این دو با یکدیگر متفاوت است [29].

مکانیزم خوردگی فلز این بشکه بر اساس قابلیت انحلال کلویمیم در فولاد زنگ نزن، قرار دارد. کلویمیم و کاربید کلویمیم در درجه حرارتهای خیلی بالا در فلز، حل می شوند. اگر فلز از این درجه حرارتها بسرعت سرد گردد، همچنان بصورت محلول باقی می ماند. اگر فلزی که بدین ترتیب عملیات حرارتی شده است را در محدوده درجه حرارت راسب شدن کاربید کرم حرارت دهیم، کلویمیم همچنان در محلول جامد باقی خواهد ماند و کاربید کلویمیم راسب نخواهد شد و فلز حساس خواهد شد، گوئی که فولاد 8-18 معمولی است [29].

درجه حرارت فلز جوش بقدری زیاد است (حدود ۱۶۵۰ درجه سانتیگراد) که می تواند آلیاژ را در حین جوشکاری ذوب کند. فلز مجاور ناحیه جوش نیز به واسطه آنکه در تماس با فلز مذاب است، درجه حرارت بالائی دارد. بنابراین درجه حرارت ورق ذوب نشده، درست پائین تر از نقطه ذوب، یعنی حدود ۱۴۳۰ تا ۱۴۸۰ درجه سانتیگراد، می باشد. به دلیل انتقال حرارت ضعیف فولاد 8-18 و همچنین به خاطر اینکه عملیات جوشکاری روی این ورق نازک (۳ سانتیمتر) سریع است (برای پرهیز از سوراخ شدن) شیب حرارتی تندی در فلز وجود دارد. بعد از جوشکاری، ورق نازک به سرعت خنک می شود [29].

با استفاده از دیاگرام شکل ۱۲-۴، این شرایط را به نحو بهتری می توان تشریح نمود. فولاد زنگ نزن موقعی که از کارخانه فولادسازی خارج می گردد، شامل کاربیدهای کلویمیم است و فاقد هرگونه کاربید کرم می باشد زیرا از 1065°C در آب سریع سرد شده است. حال به نوار باریکی که به موازات درز جوش است توجه کنید. این منطقه در حدود 1430°C گرم شده و به سرعت سرد شده است. بر طبق دیاگرام، در این نوار، همه عناصر در فلز حل شده اند (هیچگونه رسوبی از هیچ کدام از کاربیدها وجود ندارد). حال اگر این فولاد در محدوده دمای حساس شدن یعنی حدود 500°C تا 800°C ، حرارت ببیند (همان طور که بشکه مورد بحث برای تنش زدایی گرم شده بود)، فقط کاربیدهای کرم، راسب خواهند شد زیرا دما آن قدر بالا نیست که کاربیدهای کلویمیم، تشکیل شوند. اگر بشکه بعد از جوشکاری حرارت داده نشده بود، انهدام نیز صورت نمی گرفت زیرا کاربیدی وجود نمی داشت [29].



شکل (۴-۱۲): نمودار نمایش دهنده واکنشهای حلالیت و رسوب در انواع 304 و 347 [29]

یک آزمایش ساده این مکانیزم را تأیید می کند. یک نمونه فولاد (Cb + 18-8) بگیرید. آن را تا ۱۲۶۰ درجه حرارت سانتیگراد گرم کنید و در آب سرد نمائید. حال نمونه را در ۶۵۰ درجه سانتیگراد به مدت نیم ساعت حرارت دهید و بعد سرد نمائید. تمامی نمونه درست شبیه یک فولاد 18-8 (بدون Cb) حساس می شود. واضح است که برای اجتناب از این نوع خوردگی، بایستی فلز را بعد از جوشکاری تا حدود ۱۰۶۵ درجه سانتیگراد گرم نمود. بر طبق شکل ۴-۱۲ کاربید کرم حل می شود و کاربید کلومبیم، راسب می شود، یعنی حالت مطلوب به وجود می آید. سرعت سرد کردن بعد از حرارت دادن در ۱۰۶۵ درجه سانتیگراد، تأثیری در مسئله نخواهد داشت [29].

فولادهای زنگ نزن پایدار شده به وسیله تیتانیم (نوع 321) نیز در شرایطی مشابه شرایط ذکر شده برای نوع 347 در معرض خوردگی شیار چاقو قرار می گیرند. در مواردی که انواع پایدار شده در معرض این نوع خوردگی قرار می گیرند، از نوع 304 L استفاده می شود [29].

منابع :

[4] ASM HANDBOOK Vol 13 (Corrosion HANDBOOK)

[29] CORROSION ENGINEERING MARS G . FONTANA THIRD EDITION

[30] L.R.Honnaker,Chem.Eng.Progr.,Vol.54:P.79-82(1958).