

بررسی تاثیر عملیات حرارتی آنیل مرحله ای بر مقاومت به خوردگی حفره ای در لوله های جوش فولاد زنگ نزن سوپر دوفازی

محمد یوسفیه^۱، احمد ساعتچی^۲، مرتضی شمعانیان^۲، مرتضی تمیزی فر^۱

^۱دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ ثبت اولیه: ۸۹/۷/۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۲/۱۰/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۲/۱۲/۳

چکیده در این مطالعه، تاثیر عملیات حرارتی آنیل مرحله ای بر ریز ساختار و مقاومت به خوردگی حفره ای در قطعات جوش فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی بررسی شده است. مقاومت به خوردگی حفره ای در محلول کلریدی به روش پتانسیواستات مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی ها نشان داد که عملیات آنیل مرحله ای در محدوده دمایی $550-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ منجر به رسوب فاز سیگما و نیتريد کروم (Cr_2N) در مرزهای فریت/آستنیت و فریت می شود. در این محدوده دمایی، غالباً حفره های نیمه پایدار در اطراف رسوبات در مرزدانه و همچنین در فاز فریت جوانه می زنند. در دمای بالای $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، ریز ساختار تنها شامل فریت و آستنیت است. در این شرایط، دمای بحرانی حفره دار شدن به بالاترین مقدار خود در این مطالعه رسید.

کلمات کلیدی: عملیات حرارتی، خوردگی حفره ای، فولاد زنگ نزن، جوشکاری.

Investigation of Step Annealing Heat Treatment on the Pitting Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welded Pipes

M. Yousefieh¹, A. Saatchi², M. Shamanian², M. Tamizifar¹

¹School of Materials Science and Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran

²Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract In this study, the effects of heat treatment on the microstructure and pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel welds have been investigated. The results showed that step annealing treatments in the temperature range of $550-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ resulted in a precipitation of sigma phase and Cr_2N along the ferrite/austenite and ferrite/ferrite boundaries. At this temperature range, the metastable pits mainly nucleated around the precipitates formed in the grain boundary and ferrite phase. Above $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, the microstructure contains only austenite and ferrite phases. At this condition, the critical pitting temperature of samples successively arrived to the highest value obtained in this study.

Keywords: Heat treatment, Corrosion, Welding, Stai less steel.

^۱عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

تلفن: ۰۹۱۲۴۱۳۰۹۹۴، پیام نگار: yousefieh@iust.ac.ir

۱- مقدمه

در طی سالیان اخیر، مطالعاتی در زمینه تاثیر عملیات حرارتی آئیل بر خواص خوردگی و مکانیکی فولادهای زنگ نزن دوفازی و سوپر دوفازی انجام شده است. البته کارهای تحقیقاتی در زمینه تاثیر عملیات حرارتی آئیل بسیار کم است. آقای دوپرز^۴ تاثیر عملیات آئیل را بر ریزساختار فولادهای زنگ نزن نوع ۱.۴۴۶۲ بررسی کرده است [۹]. آقای پارک^۵ خوردگی موضعی فولادهای دوفازی را که در دمای ۴۷۵^۶ پیرسازی شده اند را مورد بررسی قرار داده است [۱۰]. آقای تان^۶ و آقای جان^۷ تاثیرات دمای عملیات آئیل را بر مقاومت به خوردگی ای فولادهای دوفازی و SDSS بررسی کرده اند [۱۱، ۱۲]. همچنین تحقیقات مشابهی در زمینه تاثیر عملیات آئیل بر خواص خوردگی و مکانیکی توسط محققین بسیاری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۱۳-۱۵].

برای حذف کامل سیگما نیاز به دماهای بالای آئیل است که این دماها از نقطه نظر مقاومت به خوردگی مطلوب نیست. کونچ کردن از دمای ۱۱۲۰ تا ۱۱۵۰^۸ C می تواند سبب مقداری رسوب گذاری نیتریدی شود. برای جلوگیری از این موضوع، یک روش آئیل مرحله ای مناسب است. هدف از این تحقیق بررسی تاثیر عملیات آئیل مرحله ای بر مقاومت به خوردگی حفره ای قطعات جوش فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی به کمک دمای بحرانی حفره دار شدن^۸ (CPT) است. دمای بحرانی حفره دار شدن معیاری حساس تر و قابل اعتمادتر از سایر پارامترهای حفره دار شدن نظیر پتانسیل حفره دار شدن است [۱۶-۱۸].

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از لوله های فولاد زنگ نزن سوپر دوفازی (UNS S32760) با ضخامت ۵ میلیمتر استفاده شده است. نمونه ها توسط فرآیند جوشکاری قوسی تنگستن-گاز^۹ (GTAW) تحت عملیات جوشکاری قرار گرفتند. پارامترهای

ساختار فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی^۱ (SDSS) شامل ۵۰٪ فریت (α) و ۵۰٪ آستنیت (γ) می باشد. این فولادها به طور گسترده در صنایع نفت و گاز، پتروشیمی و فرایندهای شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. شهرت این فولادها به دلیل ترکیبی از خواص جذاب آنها از جمله مقاومت خوردگی بالا، خواص مکانیکی عالی و قابلیت جوش پذیری خوب می باشد. خواص اشاره شده فوق هنگامی در فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی حاصل می گردد که نسبت فریت به آستنیت نزدیک به ۵۰:۵۰ بوده و سایر فازهای مضر مانند رسوبات نیتريد کروم (Cr_2N) و سیگما (σ) حضور نداشته باشند [۱]. اما در صورت عدم کنترل دقیق شرایط، چندین استحاله در منطقه متاثر از حرارت^۲ (HAZ) و فلز جوش در طی جوشکاری و عملیات های بعد از جوشکاری رخ می دهد. جوانه زنی و رشد فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی توسط محققین بسیاری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۷-۲]. در واقع عمده ترین مشکل در طی عملیات جوشکاری فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی دستیابی به آستنیت نزدیک به ۵۰٪ و جلوگیری از تشکیل فازهای مضر Cr_2N و σ می باشد. حرارت ورودی^۳ زیاد منجر به فریت بالا و تمایل به تشکیل رسوبات نیتریدی می گردد. از طرف دیگر، حرارت ورودی کم نیز مشکل ساز بوده و منجر به تشکیل فازهای بین فلزی ترد مانند σ می شود [۸]. به دلیل وجود عناصر آلیاژی پیچیده در فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی، تعدادی از واکنش های رسوب گذری در دماهای کمتر از ۱۰۵۰^۸ C رخ می دهد. تمامی این واکنش های رسوب گذاری وابسته به دما و زمان هستند. بسیاری از این رسوب ها سبب کاهش مقاومت به خوردگی در قطعات جوش SDSS شده و لذا باید از تشکیل آنها جلوگیری نمود. بنابراین قطعات جوش SDSS نیاز به عملیات حرارتی آئیل دارند تا ریزساختار بهینه شده و رسوبات بین فلزی نظیر Cr_2N ، سیگما، آستنیت ثانویه و آستنیت سوم از بین بروند.

⁴ L. Duprez⁵ C.J Park⁶ H. Tan⁷ L. Zhang⁸ Critical pitting temperature⁹ Gas tungsten arc welding¹ Super duplex stainless steel² Heat affected zone³ Heat input

زنی و آماده سازی، نمونه ها در محلول 10 M KOH به مدت ۳ ثانیه در ولتاژ ۱۲ ولت به صورت الکتروشیمیایی اچ شدند [۲۰، ۲۱]. ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به سیستم EDX مورد بررسی قرار گرفت. البته میزان نیتروژن موجود در فازها توسط نرم افزار ترموکالک (ThermoCalc) محاسبه شد.

برای به دست آوردن دمای بحرانی حفره دار شدن در نمونه‌های جوش که تحت عملیات حرارتی آنیل مرحله ای قرار گرفته‌اند، آزمون پتانسیو استات انجام گردید. بدین منظور آزمایش ها در سل سه الکترودی شامل پلاتین به عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل اشباع شده (SCE) به عنوان الکترود مرجع و نمونه به عنوان الکترود کاری انجام گرفت. نمونه ها در معرض یک پتانسیل آندی $750 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ قرار گرفته و دمای محلول با نرخ $1^\circ\text{C}/\text{min}$ تا وقوع حفره پایدار افزایش می‌یابد. چگالی جریان به طور همزمان با افزایش دما ثابت می‌شود. هنگامی که چگالی جریان به $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ رسید، آزمایش متوقف می‌گردد. دمایی که در آن چگالی جریان برابر با $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ است را دمای بحرانی حفره دار شدن می‌گویند [۲۲].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تاثیر دماهای مختلف عملیات آنیل مرحله ای بر ریز ساختار

شکل (۲) ریزساختار نمونه های ناشی از عملیات حرارتی آنیل مرحله ای در دماهای مختلف و نمونه پس از جوشکاری را نشان می‌دهد. ریز ساختار نمونه پس از جوشکاری در شکل (۲-الف) نشان داده شده است. از شکل به وضوح می‌توان به وجود فاز سیگما در فصل مشترک فریت/آستنیت پی برد. فاز سیگما به صورت ناحیه سفید رنگ مشاهده می‌شود. همچنین آنالیز EDX از ناحیه سفید رنگ وجود فاز سیگما را تایید می‌کند. وجود فاز سیگما می‌تواند ناشی از حرارت ورودی بالا و سرعت سرد شدن آهسته در شرایط جوشکاری باشد. کسر حجمی فاز سیگما در این نمونه حدود ۳۲٪ است.

فرایند جوشکاری در جدول (۱) ارایه شده است. ترکیب شیمیایی فلز پایه و فلز پرکننده نیز در جدول (۲) آمده است.

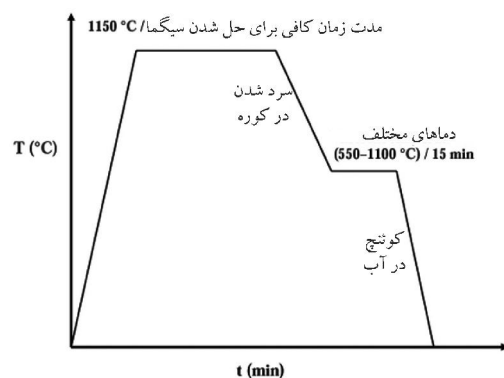
جدول ۱. پارامترهای فرایند جوشکاری GTAW

جریان (آمپر)	ولتاژ (ولت)	سرعت حرکت (میلیمتر بر دقیقه)	حرارت ورودی (کیلوژول بر میلیمتر)
۱۱۰	۱۵	۱۱۰	۰.۹۰

جدول ۲. ترکیب شیمیایی فلز پایه و فلز پرکننده (بر حسب درصد وزنی)

عنصر	C	Mn	Cr	Ni	Mo	N
فلز پایه (UNS S32760)	۰/۰۳	۰/۸۲	۲۵/۷	۶/۳	۳/۴	۰/۲۳
فلز پرکننده (ER 2594)	۰/۰۳	۰/۷۳	۲۵/۹	۹/۲	۴/۲	۰/۲۲

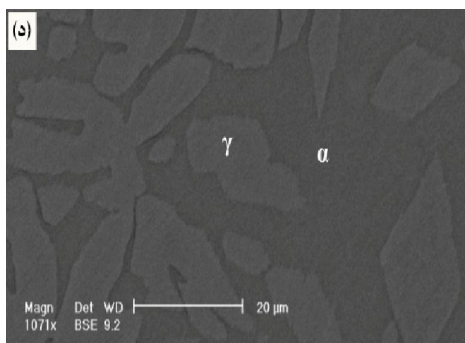
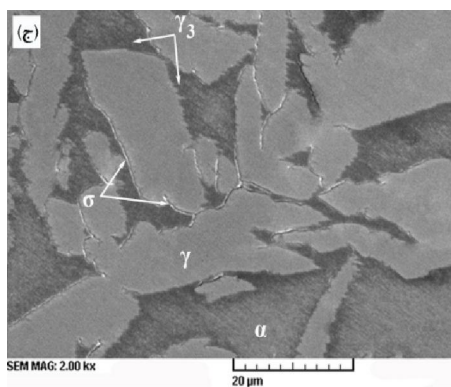
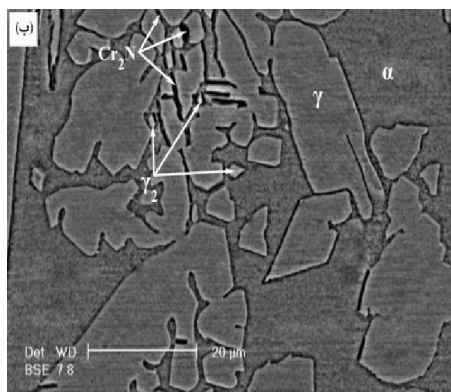
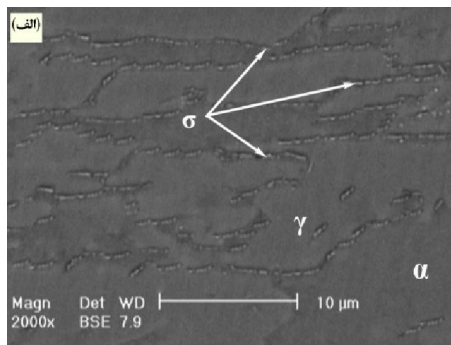
سپس، قطعات جوش در معرض عملیات حرارتی آنیل مرحله ای قرار گرفتند. در این عملیات، نمونه ها در دمای 1150°C به مدت زمان کافی نگه داری شدن تا سیگما به طور کامل حذف شود. سپس در کوره تا دماهای مختلف از 550°C تا 1100°C سرد شده و به مدت زمان ۱۵ دقیقه در این دماها نگهداری گشته و در نهایت در آب کوئنچ شدند. شکل ۱ شمایی از عملیات حرارتی آنیل مرحله ای را نشان می‌دهد.



شکل ۱. شمایی از عملیات حرارتی آنیل مرحله ای

کسر حجمی فازهای مضر توسط نرم افزار ایمج تولز (Image Tools) اندازه گیری شده است [۱۹]. پس از سمباده

ترکیب بین فلزی در این شکل مشاهده نمی شود. ریز ساختار در این نمونه تنها شامل فازهای فریت و آستنیت است.



شکل ۲. تصویر SEM از نمونه‌ها: (الف) در شرایط پس از جوشکاری، (ب) آنیل مرحله ای شده در دمای 700°C به مدت ۱۵ دقیقه، (ج) آنیل مرحله ای شده در دمای 850°C به مدت ۱۵ دقیقه و (د) آنیل مرحله ای شده در دمای 1050°C به مدت ۱۵ دقیقه.

هنگامی که دمای عملیات آنیل مرحله ای افزایش یافته و در محدوده 550°C - 750°C قرار می گیرد، رسوبات غنی از کروم در فصل مشترک فریت/آستنیت و فریت/فریت تشکیل می شوند. ناحیه روشن تر که در نزدیکی رسوبات می باشد دارای مقدار کروم کمتری در مقایسه با فازهای فریت و آستنیت است. این منطقه کم کروم معمولاً شامل فاز آستنیت ثانویه (γ_2) است [۲۳]. همانطور که در جدول (۳) مشاهده می شود، حضور فاز γ_2 توسط آنالیز EDX تایید شد. در شکل (۲-ب) منطقه غنی از کروم که شامل رسوباتی در فصل مشترک فریت/آستنیت و فریت/فریت است مشاهده می شود. این منطقه غنی از کروم در واقع نترید کروم (Cr_2N) است. نتایج آنالیز EDX نشان می دهد که مقدار کروم در Cr_2N به حدود 76.2% می رسد. با افزایش دمای عملیات آنیل مرحله ای، میزان رسوبات Cr_2N نیز به نحو قابل توجهی افزایش می یابد. هنگامی که دمای عملیات آنیل مرحله ای بین 1000°C - 800°C قرار می گیرد، رسوبات فاز سیگما در فصل مشترک فریت / آستنیت مشاهده می شود. این رسوبات به وضوح در شکل (۲-ج) قابل مشاهده هستند. فاز سیگما یک ترکیب بین فلزی و غیر مغناطیسی است. ترکیب اصلی آن بر اساس سیستم آهن و کروم می باشد. تشکیل فاز سیگما در فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی را می توان به وسیله تجزیه فریت از طریق یک استحالته یونکتوئید تشریح نمود ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_3$). بعد از فرایند جوانه زنی، ذرات فاز سیگما به طرف دانه های مجاور فریت رشد می کنند. رسوب گذاری ترجیحی فاز سیگما از فاز فریت را می توان به دلیل غنی شدن عناصری نظیر کروم و مولیبدن در فاز فریت مربوط دانست. در واقع رسوب فاز بین فلزی سیگما همراه با تشکیل یک فاز آستنیتی جدید تحت عنوان آستنیت سوم^۱ (γ_3) می باشد. هنگامی که فاز سیگما تشکیل می شود، کروم و مولیبدن در ذرات فاز سیگما غنی شده و همزمان نیکل به سمت فاز فریت نفوذ می کند. با توجه به جدول (۳)، حضور فاز سیگما و γ_3 تایید شده است.

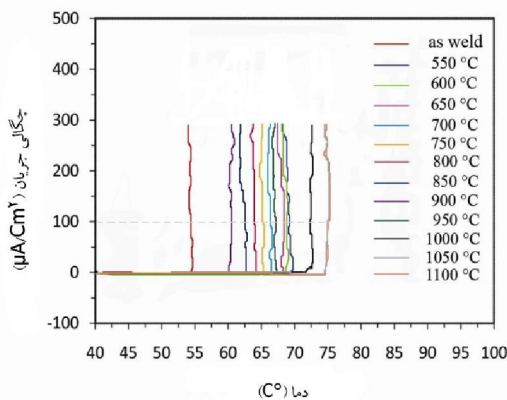
شکل (۲-د) یک تصویر SEM از نمونه آنیل مرحله ای شده در دمای 1050°C را نشان می دهد. هیچ رسوب یا

¹ Tertiary austenite

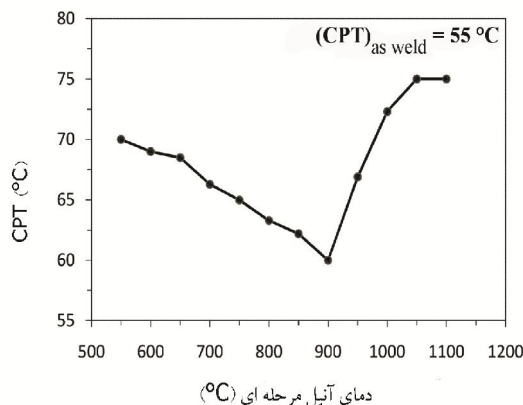
جدول ۳. آنالیز EDX از فازهای مختلف در شرایط متفاوت (بر حسب درصد وزنی)

عنصر				فاز	شرایط عملیات
نیکل	مولیبدن	کروم	آهن		
۴.۱	۵.۸	۳۱.۲	۵۸.۹	σ	نمونه پس از جوشکاری
۸.۶	۱.۹	۲۰.۸	۶۸.۷	γ ₂	آنیل مرحله ای/ ۱۵/۷۰۰ °C دقیقه
۳.۹	۶.۲	۳۲.۴	۵۷.۵	σ	آنیل مرحله ای/ ۱۵/۸۵۰ °C دقیقه
۷.۸	۰.۳۹	۱۵.۲	۷۶.۶۱	γ ₃	آنیل مرحله ای/ ۱۵/۸۵۰ °C دقیقه

کروم ناپایدار بوده و به آستنیت ثانویه (γ₂) تبدیل گشته و در نتیجه سبب کاهش دمای بحرانی حفره دار شدن می شوند.



شکل ۳. منحنی های چگالی جریان بر حسب دما برای جوش های UNS S32760 در محلول $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ و در پتانسیل $750 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ که در دماهای مختلف به مدت ۱۵ دقیقه آنیل مرحله ای شده اند.



شکل ۴. دمای بحرانی حفره دار شدن (CPT) برای نمونه های آنیل مرحله ای شده به مدت ۱۵ دقیقه در دماهای مختلف

از مباحث فوق می توان نتیجه گرفت که فاز مخرب Cr_2N بر روی مقاومت به خوردگی حفره ای تاثیر منفی دارد.

۲-۳- تاثیر دماهای مختلف عملیات آنیل مرحله ای بر مقاومت به خوردگی حفره ای

شکل (۳) منحنی های دانسیته جریان در مقابل دما را

برای نمونه هایی که در دماهای مختلف به مدت ۱۵ دقیقه آنیل مرحله ای شده اند، نشان می دهد. هنگامی که دانسیته جریان در طی حرارت دادن کمتر از $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ می باشد، فولاد زنگ نزن سوپر دوفازی به وسیله فیلم پسیو که بر روی سطح قرار دارد محافظت می شود. با افزایش دما، برخی از نوسانات دانسیته جریان در زیر دمای بحرانی حفره دار شدن (CPT) مشاهده می شود، که می تواند ناشی از شکسته شدن فیلم پسیو و تشکیل حفره های نیمه پایدار باشد. با افزایش دما تا CPT، دانسیته جریان به دلیل تشکیل حفره های پایدار به میزان قابل ملاحظه و به صورت پیوسته افزایش می یابد.

اثر دمای عملیات آنیل مرحله ای بر روی CPT در شکل

(۴) مشاهده می شود. کمترین دمای بحرانی حفره دار شدن در این مطالعه برابر 55°C و مربوط به نمونه پس از جوشکاری است. با افزایش دمای عملیات آنیل مرحله ای از 55°C به 750°C ، دمای بحرانی حفره دار شدن به دلیل وجود رسوبات نیتريد کروم در فصل مشترک فریت/آستنیت و فریت/فریت از 70°C به 65°C کاهش می یابد. در این محدوده دمایی (550°C - 750°C)، یک واکنش رسوب گذاری Cr_2N تحت شرایط سرد شدن اتفاق می افتد، زیرا نیتروژن از حد حلالیت فریت عبور کرده و زمان کافی برای رسیدن به آستنیت را ندارد [۵]. بر اساس نتایج EDX، کروم موجود در Cr_2N به حدود ۷۶.۲ درصد وزنی می رسد. در این شرایط مناطق فقیر از کروم در اطراف Cr_2N به وجود می آید. این مناطق تخلیه شده از

روی خواص خوردگی دارد. رسوب فازهای بین فلزی و ترد منجر به کاهش شدیدی در خواص خوردگی می گردد. این نتایج در توافق با تحقیقات میشل پال^۳ [۲۴] در مورد فولادهای زنگ نزن دو فازی و مورا^۴ [۲۵] در مورد فولادهای زنگ نزن دو فازی UNS S31803 است.

۳-۳- مورفولوژی حفره‌ها

پس از انجام آزمایش دمای بحرانی حفره‌دار شدن در محلول کلریدی، مورفولوژی سطوح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی صورت گرفته و حفره های نیمه پایدار مشاهده شد.

در شکل (۵) مورفولوژی حفره های نیمه پایدار موجود در نمونه ها مشاهده می شود. شکل (۵-الف) نمونه پس از جوشکاری را بعد از آزمایش دمای بحرانی حفره دار شدن نشان می دهد. حفره های نیمه پایدار با قطر حدود ۵ میکرون در اطراف فاز سیگما در فصل مشترک فریت/آستنیت دیده می شوند. این حفره ها به دلیل حضور مناطق تخلیه شده از کروم در اطراف فاز سیگما در فصل مشترک فریت/آستنیت تشکیل می شوند.

شکل (۵-ب) حفره های نیمه پایدار با قطر حدود ۴ میکرون را در نمونه آنیل مرحله ای شده در دمای ۷۰۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه نشان می دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می شود حفره ها ابتدا در اطراف Cr₂N و γ₂ در فصل مشترک فریت/آستنیت و فریت/فریت شروع شده و به سمت فاز فریت گسترش می یابند. از آنجایی که γ₂ دارای کروم کمتری نسبت به فریت و آستنیت است، لذا سبب کاهش مقاومت به خوردگی حفره ای می گردد.

شکل (۵-ج) یک حفره نیمه پایدار با قطر حدود ۴ میکرون در نمونه آنیل مرحله ای شده در دمای ۸۵۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه را پس از آزمایش دمای بحرانی حفره دار شدن در محلول کلریدی نشان می دهد. در این شرایط حفره ها به صورت مرجح در اطراف فاز سیگما و آستنیت سوم در فصل مشترک فریت/آستنیت جوانه می زنند. از آنجایی که فاز

همچنین فاز مخرب Cr₂N سبب تشکیل مناطق تخلیه شده از کروم در اطراف خود می شود.

هنگامی که دمای آنیل مرحله ای به ۹۰۰ °C می رسد، دمای بحرانی حفره دار شدن به پایین ترین حد یعنی ۶۰ °C کاهش می یابد. با افزایش تدریجی دمای آنیل مرحله ای، دمای بحرانی حفره دار شدن به صورت پیوسته کاهش می یابد. علت کاهش تدریجی دمای بحرانی حفره دار شدن را می توان به دلیل رسوب کسر حجمی عظیمی از فاز سیگما ربط داد. کمترین دمای بحرانی حفره دار شدن (بین نمونه های آنیل مرحله ای شده) هنگامی حاصل می شود که نمونه ها در دمای ۹۰۰ °C آنیل مرحله ای می شوند. در واقع نمونه هایی که در دمای ۹۰۰ °C آنیل مرحله ای می شوند دارای کمترین مقاومت به خوردگی حفره ای هستند. فقدان عناصر پایدار کننده فریت و غنی شدن عناصر پایدار کننده آستنیت در فاز فریت منجر به تشکیل فریت ناپایدار می گردد. این فریت ناپایدار به یک فاز آستنیتی موسوم به فاز آستنیت سوم (γ₃) تبدیل می شود [۲۴]، [۴]. این آستنیت فقیر از کروم و مولیبدن بوده و منجر به کاهش دمای بحرانی حفره دار شدن می گردد. آنالیز EDX از آستنیت سوم نشان داد که میزان کروم از ۲۳٪ به ۹٪ کاهش یافته و تقریباً خالی از مولیبدن است. محابات کوبایاشی^۱ و والینک^۲ نشان داد که اگر کروم موجود در آستنیت سوم زیر ۱۱٪ باشد، در این صورت فاز آستنیت سوم در معرض خوردگی حفره ای قرار می گیرد. هنگامی که دمای آنیل مرحله ای از ۹۰۰ °C تجاوز می کند، دمای بحرانی حفره دار شدن مجدداً افزایش می یابد. افزایش مجدد دمای بحرانی حفره دار شدن می تواند ناشی از کاهش رسوبات بین فلزی از ۱۷٪ به ۱۰٪ باشد.

با افزایش دمای آنیل مرحله ای بالاتر از ۱۰۵۰ °C، دمای بحرانی حفره دار شدن به یک مقدار ثابت در حدود ۷۵ °C می رسد.

با بررسی های SEM، آنالیز EDX و اندازه گیری های CPT می توان نتیجه گرفت که رسوبات بین فلزی در فلز جوش فولادهای زنگ نزن سوپر دو فازی تاثیر به سزایی بر

³ Michael Pohl

⁴ Moura

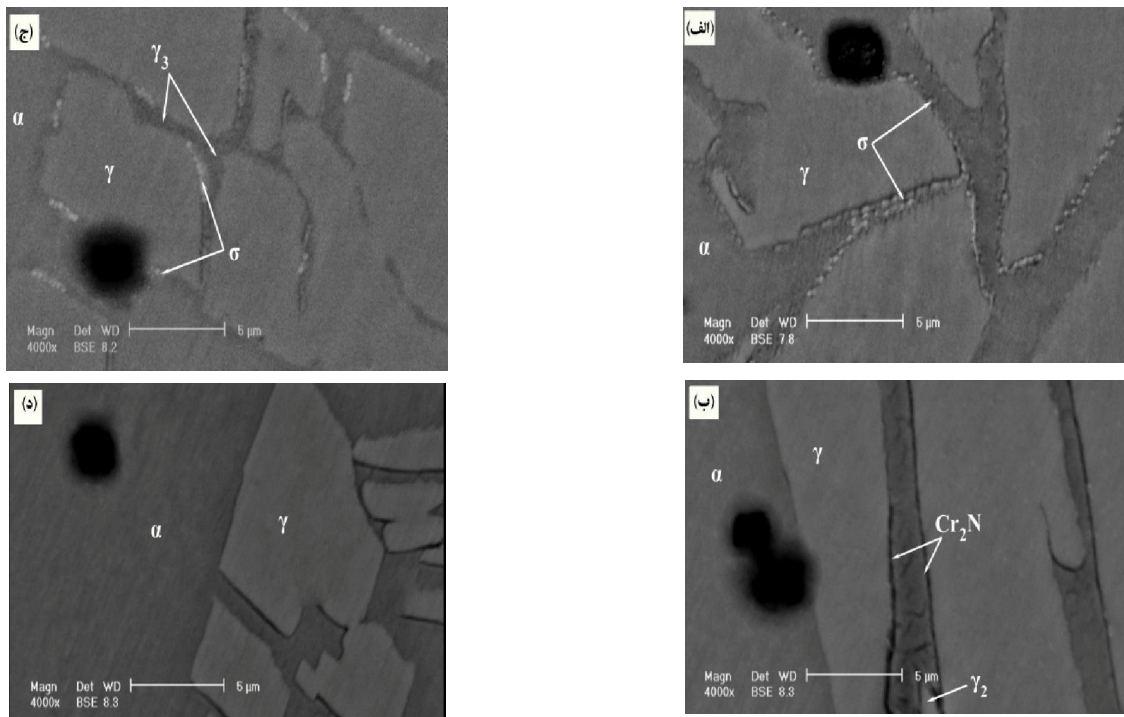
¹ Kobayashi

² Wolynec

آستنیت سوم به عنوان یک مسیر نفوذی برای محیط خورنده از سطح خارجی به سطح داخلی نمونه ها عمل می کند، لذا مکانیزم انحلال انتخابی فاز آستنیت سوم به عنوان یک مکانیزم مهم در خوردگی حفره ای این نمونه ها شناخته می شود.

جدول ۴. ترکیب شیمیایی برحسب درصد وزنی و عدد معادل مقاومت در برابر حفره دار شدن (PREN) برای آستنیت و فریت در نمونه های آنیل مرحله ای شده در دمای 1050°C به مدت ۱۵ دقیقه

عدد مقاومت به حفره دار شدن معادل (PREN)	عنصر				فاز	دمای عملیات آنیل مرحله ای ($^{\circ}\text{C}$)
	نیتروژن	نیکل	مولیبدن	کروم		
۳۷.۹۸	۰.۳۵	۸.۶۴	۲.۶۴	۲۲.۲۷	آستنیت	۱۰۵۰
۳۵.۹۷	۰.۰۵	۵.۸۱	۳.۳۲	۲۴.۰۲	فریت	



شکل ۵. حفره های مشاهده شده پس از آزمایش CPT: (الف) در شرایط پس از جوشکاری، (ب) آنیل مرحله ای شده در دمای 700°C به مدت ۱۵ دقیقه، (ج) آنیل مرحله ای شده در دمای 850°C به مدت ۱۵ دقیقه و (د) آنیل مرحله ای شده در دمای 1050°C به مدت ۱۵ دقیقه.

حفره دار شدن معادل بیشتر باشد، مقاومت به خوردگی حفره ای نیز بیشتر خواهد بود. عدد مقاومت به حفره دار شدن معادل برای نمونه آنیل مرحله ای شده در دمای 1050°C با استفاده از فرمول زیر محاسبه می گردد [۲۷]:

$$\text{PREN} = \text{wt.}\% \text{Cr} + 3.3 \text{ wt.}\% \text{Mo} + 20 \text{ wt.}\% \text{N}$$

با توجه به جدول (۴) و بر اساس این فرمول، عدد مقاومت به حفره دار شدن معادل برای فریت ($\text{PREN}_{\alpha} = 35.97$) کمتر از

با توجه به شکل (۵-د)، بسیاری از حفره های نیمه پایدار در نمونه آنیل مرحله ای شده در دمای 1050°C در فاز فریت واقع شده اند. قرار گرفتن حفره ها در فاز فریت به دلیل اختلاف ترکیب شیمیایی در فازهای فریت و آستنیت بوده و در نتیجه عدد مقاومت به حفره دار شدن معادل^۱ (PREN) برای فریت و آستنیت متفاوت است [۲۶]. هر چه عدد مقاومت به

^۱ Pitting resistance equivalent number

های آنیل مرحله ای شده در دماهای زیر 1050°C ، در اطراف رسوبات در فصل مشترک فریت/آستنیت و فریت/فریت تشکیل می شوند.

۴. یک کاهش شدید در CPT در دمای 900°C اتفاق می افتد. این کاهش شدید در CPT به دلیل وجود رسوبات فاز سیگما و آستنیت سوم توجیه می شود. آستنیت سوم از کروم و مولیبدن تخلیه شده و در نتیجه سبب کاهش دمای بحرانی حفره دار شدن به پایین ترین حد خود ($\text{CPT}_{\min} = 60^{\circ}\text{C}$) در این مطالعه شده است. حفره های مشاهده شده در این شرایط به دلیل انحلال انتخابی فاز آستنیت سوم تشکیل می شوند.

مراجع

1. V. Muthupandi, P. Bala Srinivasan, S.K. Seshadri, S. Sundaresan, "Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steels", Mater. Sci. Eng. A 358 (2003) 9-16.
2. R.N. Gunn, "Duplex stainless steels—microstructure, properties and applications", Abington Publishing, Cambridge, 2003.
3. K.M. Lee, H.S. Cho, D.C. Chjoi, "Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite", J. Alloys Compd. 285 (1999) 156-161.
4. D.Y. Kobayashi, S. Wolyne, "Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels", Mater. Res. 2(4) (1999) 239-247.
5. J.C. Lippold, D.J. Kotecki, "Welding metallurgy and weldability of stainless steels", John Wiley & Sons, New York, 2005.
6. J.O. Nilsson, "Super duplex stainless steels", Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 685-700.
7. A.J. Ramirez, J.C. Lippold, S.D. Brandi, "The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels", Met. Mat. Trans. A 34 (2003) 1575-1597.
8. S.S.M. Tavares, J.M. Pardal, L.D. Lima, I.N. Bastos, A.M. Nascimento, J.A. de Souza, "Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of superduplex stainless steel UNS S32750", Mater. Charact. 58 (2007) 610-616.
9. L. Duprez, B.D. Cooman, N. Akdut, "Microstructure evolution during isothermal annealing of a standard duplex stainless steel type 1.4462", Steel Res. 71 (2000) 417-422.
10. C.J. Park, H.S. Kwon, "Electrochemical noise analysis of localized corrosion of duplex stainless

فاز آستنیت ($\text{PREN}_{\gamma} = 37.98$) است. در نتیجه اکثر حفره ها در فاز فریت واقع می شوند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، تاثیر عملیات حرارتی آنیل مرحله ای بر مقاومت به خوردگی حفره ای در جوش های فولاد زنگ نزن سوپر دوفازی (UNS S32760) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده در موارد ذیل خلاصه شده است:

۱. ریز ساختار فلز جوش در فولادهای زنگ نزن سوپر دوفازی (UNS S32760) که به وسیله فرآیند جوشکاری قوسی تنگستن - گاز با استفاده از فلز پرکننده ER 2594 تحت عملیات جوشکاری قرار می گیرند، متفاوت از فلز پایه است. مقادیر زیادی از فاز سیگما در فلز جوش مشاهده می شود که منجر به کاهش معناداری در مقاومت به خوردگی حفره ای می گردد.

۲. مقاومت به خوردگی حفره ای در جوش های فولاد زنگ نزن سوپر دوفازی (UNS S32760) به میزان زیادی تحت تاثیر عملیات حرارتی آنیل مرحله ای قرار می گیرد. هنگامی که دمای آنیل مرحله ای به بالاتر از 1050°C می رسد، دمای بحرانی حفره دار شدن به یک مقدار ثابت و بیشینه در حدود 75°C میل می کند. در این شرایط، هیچ رسوب یا فاز بین فلزی به جز فریت و آستنیت مشاهده نمی شود. از آنجایی که عدد مقاومت به حفره دار شدن معادل در فاز آستنیت ($\text{PREN}_{\gamma} = 37.98$) بیشتر از عدد مقاومت به حفره دار شدن معادل در فاز فریت ($\text{PREN}_{\alpha} = 35.97$) است، لذا اکثر حفره های نیمه پایدار برای نمونه های آنیل مرحله ای شده در دمای 1050°C در فاز فریت تشکیل می شوند.

۳. عملیات آنیل مرحله ای بر روی جوش های فولاد زنگ نزن سوپر دوفازی در دماهای زیر 1050°C منجر به تشکیل رسوبات بین فلزی نظیر Cr_2N و فاز سیگما در فصل مشترک فریت/آستنیت و فریت/فریت می شود. این رسوبات شامل مقادیر زیادی از کروم یا کروم/مولیبدن در مقایسه با فازهای فریت و آستنیت هستند. در مجاورت این رسوبات، مناطق فقیر از کروم (آستنیت ثانویه) یا فقیر از کروم/مولیبدن (آستنیت سوم) تشکیل می شوند. غالباً حفره های نیمه پایدار در نمونه

25. V.S. Moura, L.D. Lima, J.M. Pardal, A.Y. Kina, R.R.A. Corte, S.S.M. Tavares, "Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803", *Mater. Charact.* 59 (2008) 1127-1132.
26. G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, "Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5% NaCl solution", *Corros. Sci.* 48 (2006) 137-153.
27. L. Weber, P.J. Uggowitzer, "Partitioning of chromium and molybdenum in duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content", *Mater. Sci. Eng. A* 242 (1998) 222-229.
- steel aged at 475 °C", *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 355-360.
11. Tan Hua, Jiang Yiming, Deng Bo, Sun Tao, Xu Juliang, Li Jin, "Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750", *Mater. Charact.* 60 (2009) 1049-1054.
12. Zhang Lihua, Zhang Wei, Jiang Yiming, Deng Bo, Sun Daoming, Li Jin, "Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101", *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 5387-5392.
13. Zhang Wei, Jiang Laizhu, Hu Jincheng, Song Hongmei, "Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel", *Mater. Charact.* 60 (2009) 50-55.
14. F. Shi, L.J. Wang, W.F. Cui, C.M. Liu, "Precipitation behavior of M₂N in a high-nitrogen austenitic stainless steel during isothermal aging", *Acta Metall. Sin. (Engl Lett).* 20(2) (2007) 95-101.
15. B.o. Deng, Wang Zhiyu, Jiang Yiming, Wang Hao, Gao Juan, Li Jin, "Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850 °C with critical pitting temperature measurement", *Electrochim. Acta.* 54 (2008) 2790-2794.
16. B.o. Deng, Jiang Yiming, "Dependence of critical pitting temperature on the concentration of sulphate ion in chloride-containing solutions", *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7369-7375.
17. M.H. Moayed, N.J. Laycock, "Dependence of the Critical Pitting Temperature on surface roughness", *Corros. Sci.* 45 (2003) 1203-1216.
18. R. Ovarfort, "Critical pitting temperature measurements of stainless steels with an improved electrochemical method", *Corros. Sci.* 29 (1989) 987-993.
19. Image Tool version 3.0, University of Texas Health Science Center at San Antonio, free software, Available in <http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>. Access in 09.03.2007.
20. M.A. Domínguez-Aguilar, R.C. Newman, "Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution", *Corros. Sci.* 48 (2006) 2560-2576.
21. C.J. Park, H.S. Kwon, M.M. Lohrengel, "Micro-electrochemical polarization study on 25% Cr duplex stainless steel", *Mat. Sci. Eng. A* 372 (2004) 180-185.
22. Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels, Designation, pp. 150-199.
23. M.E. Wilms, V.J. Gadgil, J.M. Krougmen, F.P. Ijsseling, "The effect of σ -phase precipitation at 800 °C on the corrosion resistance in sea-water of a high alloyed duplex stainless steel", *Corros. Sci.* 36 (1994) 877-881.
24. Michael Pohl, Oliver Storz, Thomas Glogowski, "Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel", *Mater. Charact.* 58 (2007) 65-71.