

بررسی تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی ریزساختار و رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و اتصال جوش آن در محیط سدیم کلرید ۳/۵ درصد وزنی در لوله‌های انتقال هیدروژن

هادی تنکابنی بندپی^۱، رضا مظفری نیا^۲، ابراهیم علیزاده^{۳*}، محمد رضایی^۴، سید حسین مسروری^۵

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر تهران، ایران

^۲ استاد، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر تهران، ایران

^۳ استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، فریدونکنار، ایران

^۴ پژوهشگر، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، فریدونکنار، ایران

^۵ پژوهشگر، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، فریدونکنار، ایران

* نویسنده مسئول: fccenter@mut.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۱۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۱/۲۴

چکیده

در این پژوهش تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی ریزساختار، رفتار خوردگی و میزان تشکیل و گسترش حفرات در فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و مقاطع جوشکاری شده آن در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی بررسی شد. به این منظور نمونه‌های ساده و جوشکاری شده تهیه شد و به مدت ۱۶۰ ساعت در دمای اتاق در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ در پتانسیل (SCE) -1300 mV تحت شارژ کاتدی قرار گرفتند. برای بررسی میزان تشکیل و گسترش حفرات و تأثیر نفوذ هیدروژن بر آن، نمونه‌ها به مدت ۱۶۰ ساعت یک بار قبل و یک بار بعد از شارژ کاتدی به صورت پتانسیواستاتیک در پتانسیل (SCE) 800 mV قرار گرفتند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز از مقاطع شکست تهیه گردید. نتایج حاصل از آزمون کشش نشان داد، نفوذ هیدروژن در فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750، باعث کاهش میزان کرنش از ۶۴،۱٪ به ۵۸،۲٪ برای نمونه ساده و از ۴۶،۹٪ به ۳۸،۴٪ برای نمونه جوش شد. این نشان‌دهنده استعداد این فولاد به تردی هیدروژنی است. همچنین نتایج آزمون‌های پتانسیودینامیک و پتانسیواستاتیک نشان داد نفوذ هیدروژن باعث افزایش نرخ انحلال آندی و افزایش تعداد و میزان گسترش حفرات گردید.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی، نفوذ هیدروژن، خواص مکانیکی، ریزساختار، رفتار خوردگی؛

Investigation of the Effect of Hydrogen Penetration on Microstructure and Corrosion Behavior of UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel and its Welded Joint in 3.5% NaCl in Hydrogen Transfer Tubes

H. Tonekaboni ¹, R. Mozaffarinia ², E. Alizadeh ^{3*}, M. Rezaei Firozjaei ⁴, H. Masrori Saadat ⁵

¹ MSc, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

² Professor, Department of Material Engineering, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Malek Ashtar University, Freydounkenar, Iran

⁴ Researcher, Department of Mechanical Engineering, Malek Ashtar University, Freydounkenar, Iran

⁵ Researcher, Department of Mechanical Engineering, Malek Ashtar University, Freydounkenar, Iran

* Corresponding Author: fccenter@mut.ac.ir

Submission: 2018, 04, 14

Acceptance: 2018, 08, 08

Abstract

In this study the effect of hydrogen penetration on the UNS S32750 super duplex stainless steel WAS investigated. As the main purpose, the effect of welded section in 3.5% sodium chloride solution on the microstructure, corrosion behavior, as well as initiation and propagation of pits WAS investigated in this paper. In order to investigate hydrogen penetration, the samples were cathodically charged at a potential of -1300 mV (SCE) for 160h at room temperature. Furthermore, to analyze the effect of hydrogen penetration on the initiation and expansion of the pits, the samples were stored for a period of 160h before and after cathodic charging at a constant potential of 800 mV (SCE). Scanning electron microscopy images are also available from Fracture surfaces. The results of the tensile test show that hydrogen penetration on the UNS S32750 super duplex stainless steel reduces the strain from 64.1 to 58.2% for simple sample, and 46.9 to 38.4% for welded samples. In addition, the results of Potentiodynamic and Potentiostatic tests indicated that hydrogen penetration increased the corrosion rate and increased the number and propagation of the pits.

Keywords: Super duplex stainless steel, Hydrogen penetration, Mechanical properties, Microstructure, Corrosion behavior;

۱ - مقدمه

فولادهای زنگ‌نزن دو فازی یکی از انواع متداول فولادهای زنگ‌نزن است. ساختار این فولادها از دو قسمت اصلی آستنیت و فریت تشکیل شده است، وجود فاز فریت در ساختار این فولادها باعث افزایش مقاومت در برابر ترک خوردن تنش می‌شود؛ اگر چه اثرات نامطلوبی مانند کاهش چقرمگی در دمای پایین را نیز به همراه دارد. ساختار این فولادها عمدتاً دارای ۱۹ تا ۲۶ درصد وزنی کروم، ۴ تا ۸ درصد نیکل و ۱/۵ تا ۴ درصد مولیبدن است [۱ و ۲]. همچنین وجود نیتروژن به عنوان یک عامل آستنیت‌زا نقش مهمی را در ریز ساختار این فولادها ایفا می‌کند. فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 یک فولاد زنگ‌نزن دوفازی پرآلیاژ جدید بوده که وجود مقادیر قابل توجه از عناصری چون کروم، نیکل، مولیبدن و نیتروژن در ترکیب این فولاد خواص ممتاز و بی‌نظیری را به آن بخشیده است. مقاومت به ترک خوردن خوردگی تنش، حفره‌ای و شیاری در محیط‌های خوردنده به همراه استحکام کششی و خواص سایشی عالی، باعث کاربرد وسیع این فولاد برای لوله‌های نفت و گاز در ساحل دریا یا درون دریا، مبدل‌های حرارتی، مخازن تحت فشار و صنایع نفت و پتروشیمی شده است [۳].

یکی از مشکلات این فولادها حساسیت در برابر نفوذ هیدروژن و خسارات ناشی از آن است. نفوذپذیری هیدروژن در فاز فریت بسیار بالاست در حالیکه فاز آستنیت دارای نفوذپذیری پایین و حلالیت بالا برای هیدروژن است [۴].

نفوذ هیدروژن در فولادهای زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و اتصالات جوش آن باعث کاهش انعطاف‌پذیری و تضعیف خواص مکانیکی آن می‌شود. نتایج تحقیق داسیلوا و همکارانش نشان داد که نفوذ هیدروژن در این فولادها، باعث کاهش چقرمگی آن‌ها شده است و همچنین نمونه‌های جوشکاری شده نیز از منطقه متأثر از حرارت ۱ دچار شکست شده‌اند و شکست تمامی نمونه‌ها به صورت تلفیقی از شکست ترد و نرم بوده است [۵]. تحقیقات خردمند و همکارانش بر روی تأثیر هیدروژن بر سختی فازهای مختلف فولاد زنگ‌نزن دوفازی نشان داد که هیدروژن بر روی هر فاز اثرات متفاوتی دارد و میزان این تأثیر با افزایش

تنش‌های باقی‌مانده ناشی از فرایند ساخت یا شارژ الکتروشیمیایی هیدروژن، افزایش می‌یابد [۶]. در پژوهش دابا و همکارانش نشان داده شد که میزان نفوذ هیدروژن علاوه بر کسر حجمی هر یک از فازها به شکل و اندازه آن‌ها نیز بستگی دارد و هر چه دانه‌های فریت پهن‌تر و طولی‌تر باشند میزان نفوذ بیشتر است [۷]. تاواریس و همکارانش به بررسی ترک ناشی از خوردگی تنش این نوع فولادها در محیط حاوی گاز سولفید هیدروژن پرداختند. مشخص شد که نفوذ هیدروژن باعث کاهش زمان شکست نمونه‌ها در اثر خوردگی تنش می‌شود و نرخ خوردگی افزایش می‌یابد [۸]. همچنین ساو و همکارانش به مقایسه میزان خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 با دوفولاد زنگ‌نزن دوفازی دیگر پرداختند و نشان داده شد که این فولاد از مقاومت به خوردگی حفره‌ای بالاتری برخوردار است [۹].

یکی از موارد کاربرد فولاد UNS S32750 استفاده در تأسیسات انتقال هیدروژن در سامانه پیل سوختی می‌باشد. در این شرایط عملیاتی، این فولاد و اتصالات جوش آن، در تماس با گاز هیدروژن با فشار بالا و آب دریا می‌باشد. مولکول‌های گاز هیدروژن جذب سطح فلز می‌شوند و به اشکال اتمی تفکیک شده و به داخل فلز نفوذ می‌کنند که در نهایت می‌توانند منجر به تردی هیدروژنی و کاهش استحکام و انعطاف‌پذیری فولاد شود [۱۰]. در این پژوهش میزان تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی ریزساختار و رفتار خوردگی این نوع فولادها و اتصالات جوش آن در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی بررسی شد.

۲ - مواد و روش تحقیق

در این پژوهش نمونه‌های خام و جوشکاری شده از جنس فولاد زنگ‌نزن دوفازی UNS S32750 به ضخامت ۳ میلیمتر و به ابعاد ۶ × ۲۰ میلیمتر تهیه گردید. ترکیب شیمیایی این فولاد در جدول ۱ آمده است. جوشکاری نمونه‌ها با روش GTAW و با استفاده از فلز پرکننده دوفازی AWS ER 2594 با قطر ۴/۲ میلی‌متر با ترکیب شیمیایی که در جدول ۱ آمده است، انجام گردید. پارامترهای مربوط به جوشکاری در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750 و فلز پرکننده

نام عنصر	کربن	مولیبدن	نیکل	کروم	منگنز	سیلیسیم	نیتروژن	فسفر	سولفور	آهن
فلز پایه (%)	۰,۰۲۵	۳,۷۸	۶,۵۴	۲۵,۸۹	۱,۲	۱	۰,۲۵	۰,۰۳۵	۰,۰۱۵	بقیه
فلز پرکننده (%)	<۰,۲۰	۴	۹,۴	۲۵	۰,۴	۰,۳	۰,۵۲	<۰,۰۲	<۰,۰۱۵	بقیه

جدول ۲ - پارامترهای جوشکاری GTAW

جریان (A)	ولتاژ (V)	سرعت جوشکاری (mm/s)	حرارت ورودی (kJ/mm)
۱۱۰	۱۱	۰,۹	۱,۱

آزمون پتانسیودینامیک یک بار قبل و یک بار بعد از شارژ کاتدی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی با استفاده از دستگاه Bio Logic VSP-300 بررسی شد. در این آزمون از الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع و از الکترود پلاتین به عنوان الکترود کمکی استفاده شد. این آزمون با اعمال پتانسیل $mV -300$ تا $mV +1300$ نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ روبش 10 mV/min انجام شد. هر آزمون ۲ بار تکرار شده است. همچنین به منظور بررسی ارزیابی تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی تشکیل و گسترش حفرات، هر یک از نمونه‌ها به مدت ۱۶۰ ساعت در پتانسیل $mV (SCE) 800$ بصورت پتانسیواستاتیک نگه داشته شدند. سپس تشکیل و گسترش حفرات توسط میکروسکوپ نوری بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

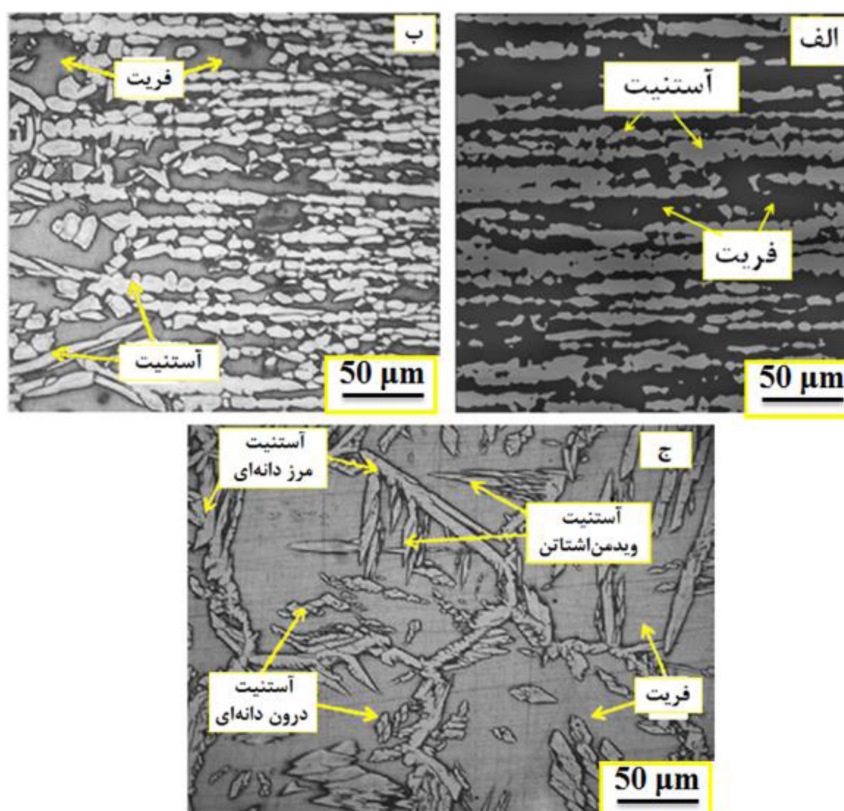
۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

در شکل ۱ تصویر میکروسکوپی نوری از ریزساختار فولاد زنگ‌زن سوپر دوفازی UNS S32750 و همچنین حوضچه مذاب^۳ و منطقه HAZ نمایش داده شده است. شکل ۱ (الف) ریز ساختار فولاد زنگ‌زن سوپر دوفازی UNS S32750 را نشان می‌دهد. این ریزساختار نشان‌دهنده ساختار معمول فولاد زنگ‌زن سوپر دوفازی است که در آن فاز آستنیت (مناطق روشن) در زمینه فریت (مناطق تیره) پخش شده است. شکل ۱ (ب) و (ج) به ترتیب ریزساختار مناطق HAZ و FZ نشان داده شده است.

قبل از انجام شارژ کاتدی و آزمون‌های خوردگی، سطح نمونه‌ها با سمباده‌هایی از شماره ۱۰۰ تا ۱۲۰۰ صیقل داده شدند و پس از آن با آب مقطر شست‌وشو و با جریان هوای گرم خشک شدند. به منظور مشاهده و بررسی ریز ساختار هر یک از نمونه‌های خام و جوشکاری شده از میکروسکوپ نوری یونیمت مدل Union 8799 استفاده شد. در این بخش نمونه‌ها بعد از آماده‌سازی، با محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ مولار به مدت ۱۰ ثانیه اچ شدند سپس نسبت فازهای آستنیت و فریت با استفاده از نرم افزار تحلیل گر تصاویر climax مشخص شد. به منظور نفوذ هیدروژن در نمونه‌ها، از سل سه الکترودی استفاده شد. در این سل، نمونه مورد آزمایش، به عنوان کاتد به قطب منفی و الکترود پلاتینی به عنوان آند به قطب مثبت یک ترانس رکتیفایر مدل negative mp3003d وصل شد و از الکترود کالومل اشباع^۱ به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. هر نمونه به مدت ۱۶۰ ساعت، در پتانسیل $mV (SCE) -1300$ در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی در دمای محیط به صورت کاتدی شارژ شد.

جهت ارزیابی تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی میزان انعطاف‌پذیری، آزمون کشش ساده با سرعت ۲ میلی‌متر بر دقیقه، قبل و بعد از شارژ کاتدی بر روی هر یک از نمونه‌ها انجام شد. پس از آزمون کشش، سطح شکست تمامی نمونه توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ مورد بررسی قرار گرفت.

تأثیر نفوذ هیدروژن بر روی رفتار خوردگی توسط



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ نوری فولاد زنگ‌زن سوپر دوفازی UNS S32750 (الف) فلز پایه (ب) منطقه HAZ (ج) منطقه FZ

این مناطق، بیشتر از فلز پایه است. کسر حجمی هر یک از فازهای آستنیت و فریت در جدول ۳ آورده شده است. حجم بالاتر فضاهای بین‌نشین در ساختار FCC آستنیت نسبت ساختار BCC فریت سبب شد که هیدروژن نفوذپذیری بالاتر و انحلال‌پذیری پائین‌تری را در فریت نسبت به آستنیت داشته باشد. لذا با توجه به محتوای بالاتر فریت در نمونه‌های جوشکاری شده پیش‌بینی شد که نفوذ هیدروژن و اثرات مخرب آن در این نمونه‌ها، بیشتر باشد.

۳-۲- آزمون کشش

نتایج حاصل از آزمون کشش، برای نمونه‌های خام و جوشکاری شده قبل و بعد از شارژ کاتدی در جدول ۴ آمده است و در شکل ۲ نشان داده شده است. شاخص تردی مطابق رابطه‌ی (۱) برای هر کدام از نمونه‌های خام و جوشکاری شده محاسبه شده است [۵].

$$EI = (1 - e_i/e_0) \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن EI ، شاخص تردی، e_0 ، میزان کرنش اولیه و e_i میزان کرنش بعد از شارژ کاتدی می‌باشد.

در طول جوشکاری هم حوضچه مذاب و هم مناطق مجاور آن به میزان بسیار زیادی تحت تأثیر نرخ بالای گرمایش و سرمایش قرار می‌گیرند که این مسئله موجب تحولات ریزساختاری در این مناطق می‌شود. در فرآیند جوشکاری منطقه‌ی HAZ تحت تأثیر حرارت بیش از حد ناشی از افزایش دما، تا دمایی بالاتر از دمای انحلال فریت قرار گرفته است. در این دما استحاله فریت + آستنیت به فریت، اتفاق می‌افتد. در نتیجه دانه‌های فریت رشد می‌کنند و انحلال دانه‌های آستنیت بیشتر می‌شود. همچنین منطقه‌ی FZ دمایی بیشتر از دمای سالیدوس را تجربه می‌کند و لذا ریز ساختار اولیه فلز پایه ذوب می‌شود. در فرآیند سرمایش فلز مذاب به شکل کاملاً فریتی منجمد می‌شود و با کاهش بیشتر دما بخشی از فریت به آستنیت تبدیل می‌شود. سرمایش سریع مانع اتفاق افتادن استحاله‌ی فریت به آستنیت + فریت می‌شود، در نتیجه ریزساختار این منطقه به شکل ترکیبی از فریت خشن با آستنیت آلترومرفیک مرزدانه‌ای است که در امتداد دانه‌های فریت قبلی تشکیل شده است. همچنین آستنیت ویدمن‌اشاتن در مرزدانه‌ها جوانه‌زنی کرده است. در داخل دانه هم مناطق غنی از عناصر تشکیل‌دهنده آستنیت، آستنیت درون‌دانه‌ای را تشکیل داده‌اند [۱۱ و ۱۲].

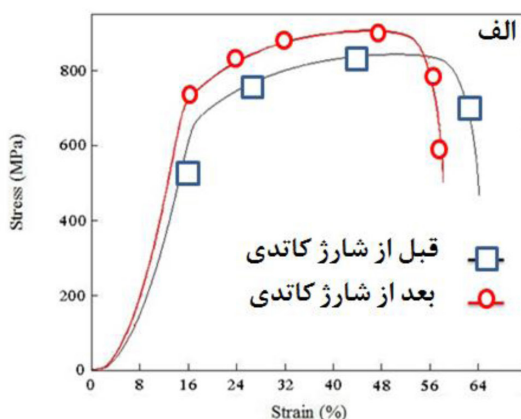
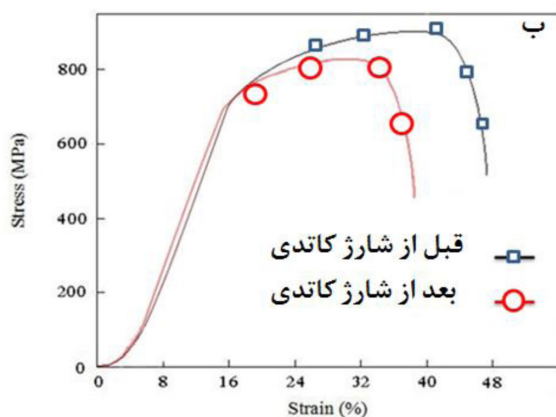
نرخ سرمایش بالای مناطق HAZ و FZ باعث کند شدن سینتیک استحاله فریت به آستنیت + فریت می‌شود. بنابراین محتوای فریت در

جدول ۳ - کسر حجمی فریت و آستنیت در مناطق مختلف اتصال جوش GTAW

مناطق	فلز پایه	منطقه HAZ	منطقه FZ
فریت (%)	۴۹	۶۱	۶۷
آستنیت (%)	۵۱	۳۹	۳۳

جدول ۴ - نتایج حاصل از آزمون کشش

نمونه	استحکام نهایی (MPa)	میزان کرنش (%)	شاخص تردی (EI)
نمونه فولادی قبل از شارژ کاتدی	۸۴۵/۵	۶۴/۱	-
نمونه فولادی بعد از شارژ کاتدی	۹۰۹/۱	۵۸/۲	۹/۲
نمونه جوش قبل از شارژ کاتدی	۹۰۸/۴	۴۶/۹	-
نمونه جوش بعد از شارژ کاتدی	۸۷۸/۳	۳۸/۴	۱۸/۱۲



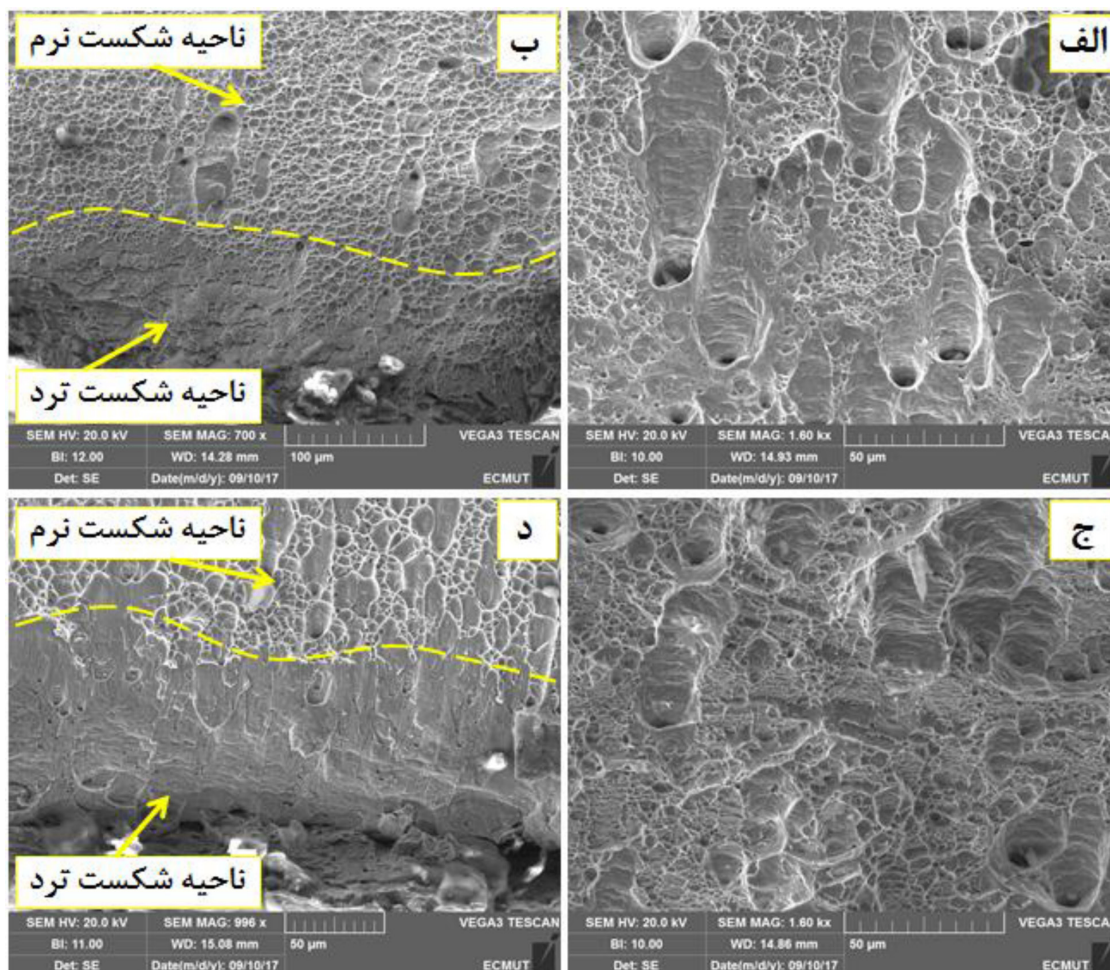
شکل ۲ - نتایج آزمون کشش (الف) نمونه خام، (ب) نمونه جوشکاری شده

کشش نشان داد که میزان تردی در نمونه جوشکاری شده بیشتر از نمونه خام است. علت این امر محتوای بالاتر فاز فریت در نمونه جوشکاری شده نسبت به نمونه خام است که باعث نفوذ بیشتر هیدروژن شده است. اتم‌های هیدروژن به داخل فلز نفوذ می‌کنند و به دلیل حجم پایین‌شان در فضاهای بین نشین داخل فلز جای می‌گیرند. هیدروژن ورودی به داخل فلز در مدل تردی هیدروژنی به دو شکل تشکیل هیدریدهای فلزی و اثر گذاشتن بر روی نابجایی‌های فعال و کاهش فعالیت و متوقف کردن آن‌ها می‌تواند باعث تضعیف خواص مکانیکی و کاهش انرژی لازم برای شکست شود [۱۵]. تصاویر SEM مربوط به سطح شکست نمونه‌ها در شکل ۳ نشان می‌دهد که بعد از شارژ کاتدی، شکست در لبه‌های سطح نمونه به صورت ترد و در نواحی دور از سطح به شکل نرم است. لذا با توجه زمان شارژ کاتدی، عمق تأثیر هیدروژن تنها تا ناحیه‌ی تردی که در تصویر دیده می‌شود، بوده است.

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، نفوذ هیدروژن باعث کاهش انعطاف‌پذیری هر دو نمونه خام و جوشکاری شده، گردید. با کاهش پتانسیل تا (SCE) mV -۱۳۰۰ در حین شارژ کاتدی و با توجه به pH نزدیک خنثی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی شرایط برای وقوع واکنش‌های ۱ و ۲ فراهم شد [۱۳].



در این شرایط بخشی از هیدروژن به صورت مولکول هیدروژن (H_2) به اتمسفر می‌رود و مابقی به شکل هیدروژن اتمی به داخل قطعه نفوذ می‌کند و می‌تواند باعث تردی هیدروژنی و تغییر در مکانیزم شکست نمونه‌ها شود [۱۴]. نتایج حاصل از آزمون



شکل ۳ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست
 (الف) نمونه خام قبل از شارژ کاتدی (ب) نمونه خام بعد از شارژ کاتدی (ج) نمونه جوشکاری شده قبل از شارژ کاتدی
 (د) نمونه جوشکاری شده بعد از شارژ کاتدی

دارد. دانه‌های ریزتر به هیدروژن این اجازه را می‌دهد که در مرز دانه‌ها به دام بیفتد و بنابراین هیدروژن کمتری به داخل مواد نفوذ می‌کند. بنابراین هرچه ابعاد دانه‌های فریت پهن‌تر و طولی‌تر باشد نفوذ هیدروژن افزایش خواهد یافت [۱۸]. در شکل ۱ نشان داده شده که دانه‌های فریت در ناحیه HAZ و FZ به نسبت فلز پایه پهن‌تر شده است و بنابراین باعث افزایش نفوذ هیدروژن در ناحیه جوشکاری شده، گردیده است. مقایسه بخش ب و د شکل ۴ نیز نشان داد که عمق ناحیه ترد در نمونه جوشکاری شده بیشتر از نمونه خام است. عمق ناحیه ترد در نمونه خام حدوداً ۱۰۰ و در نمونه جوشکاری شده حدوداً ۱۲۰ میکرون توسط نرم افزار تحلیل گر تصویر اندازه‌گیری شده است. این مقادیر میانگینی از ۱۵ اندازه‌گیری در هر نمونه بوده است.

۳-۳- آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک

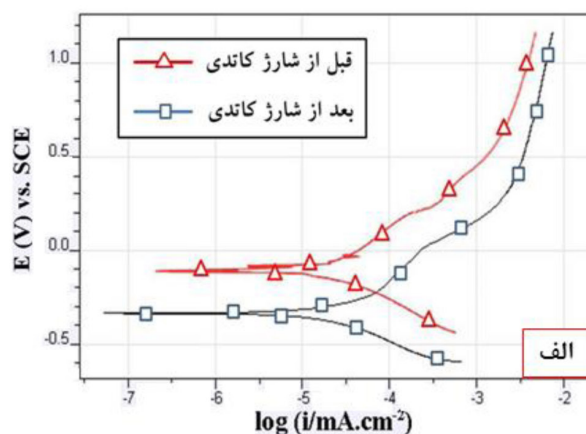
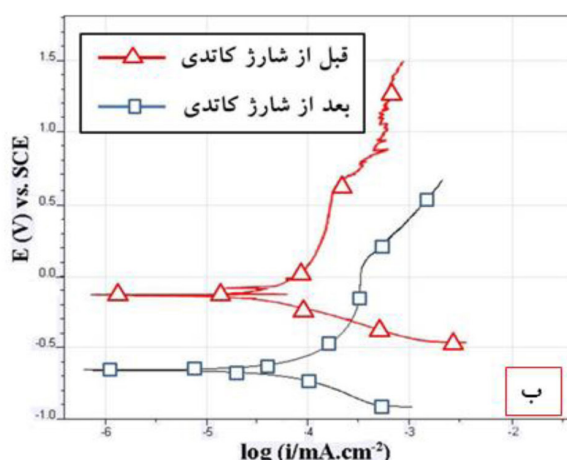
منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای نمونه‌های شارژ کاتدی شده و بدون شارژ کاتدی در محلول سدیم کلرید ۳/۵٪ وزنی در شکل ۴ نشان داده شده است و داده‌های استخراج شده از آن در جدول ۵ آمده است.

نفوذ هیدروژن در فولاد سوپر دوفازی باعث تغییر در مکانیزم شکست آن از مکانیزم بهم پیوستن میکرو حفرات (شکل ۴ الف و ج) به مکانیزم شکست ترد در لبه نمونه (شکل ۴ ب و د) شده است. در این نمونه‌ها به هم پیوستن سطوح کوچک اشباع شده از هیدروژن باعث شکست شده است. در این سطوح هیدروژنی که بعد از نفوذ در فضاهای بین نشین فولاد قرار گرفته است، باعث کاهش استحکام پیوندهای فلزی با اتساع شبکه می‌شود از این رو سد انرژی لازم برای از هم گسیختگی ترد کاهش می‌یابد [۱۶].

همانطور که گفته شد، حساسیت فولادهای زنگ‌نزن دوفازی با افزایش محتوای فریت افزایش می‌یابد؛ بنابراین ضروریست که تعادل فریت/آستنیت کنترل شود. آستنیت می‌تواند مانند یک تله برای هیدروژن عمل کند و اتم‌های هیدروژن را به دام بیندازد و انباشته کند [۱۷]. علاوه بر این شکل و ابعاد دانه‌های فریت و آستنیت نیز در میزان نفوذپذیری هیدروژن در فولادهای زنگ‌نزن سوپر دوفازی بسیار تأثیرگذار است. هیدروژن در نمونه می‌تواند در هر جهتی نفوذ کند تا اینکه در یک نقطه به مرز فریت و آستنیت برسد. مکان‌های تله در مرز دانه‌ها یکی از مهمترین تأثیرات را روی تردی هیدروژنی

جدول ۵ - نتایج حاصل از آزمون پتانسیو دینامیک برای نمونه‌های ساده و جوش

نمونه	پتانسیل خوردگی mV(SCE)	چگالی جریان خوردگی (mA.cm^{-2})
نمونه ساده قبل از شارژ کاتدی	-۱۰۵	$1/99 \times 10^{-5}$
نمونه ساده بعد از شارژ کاتدی	-۳۱۵	$5/24 \times 10^{-5}$
نمونه جوشکاری شده قبل از شارژ کاتدی	-۱۲۲	$3/16 \times 10^{-5}$
نمونه جوشکاری شده بعد از شارژ کاتدی	-۶۴۸	$8/31 \times 10^{-5}$



شکل ۴ - نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک (الف) نمونه‌های خام (ب) نمونه‌های جوشکاری شده

باتوجه به داده‌های جدول ۵ با شارژ کاتدی پتانسیل خوردگی منفی‌تر شده و چگالی جریان خوردگی افزایش یافته است. در حالی که پتانسیل خوردگی نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی برای خوردگی است، چگالی جریان خوردگی نرخ خوردگی تمام نمونه‌ها را نشان می‌دهد [۱۹]. بنابراین نفوذ هیدروژن باعث افزایش تمایل به خورده شدن و نرخ خوردگی شده است. از آنجا که تنها عامل تغییر یافته در نمونه‌ها در این پژوهش انجام شارژ کاتدی و نفوذ هیدروژن بوده است، این مسئله مهمترین عامل در تغییر رفتار خوردگی است. قبل از شارژ کاتدی زمانیکه نمونه در آزمون پتانسیودینامیک آند واقع می‌شود تنها واکنشی که در سطح نمونه اتفاق می‌افتد واکنش اکسیداسیون آهن است [۱۳].



بعد از شارژ کاتدی، به دلیل اینکه هیدروژن اتمی به داخل نمونه نفوذ کرده است، هنگامیکه نمونه آند است، هیدروژن موجود در نمونه که غلظت آن در نزدیکی سطح نمونه بیشتر است، در سطح نمونه با از دست دادن الکترون اکسایش می‌یابد، لذا در این حالت علاوه بر واکنش (۳) واکنش (۴) به صورت زیر نیز اتفاق می‌افتد.



بنابراین میزان الکترونی که در سطح نمونه تولید شده افزایش یافته که این به معنی افزایش نرخ خوردگی است.

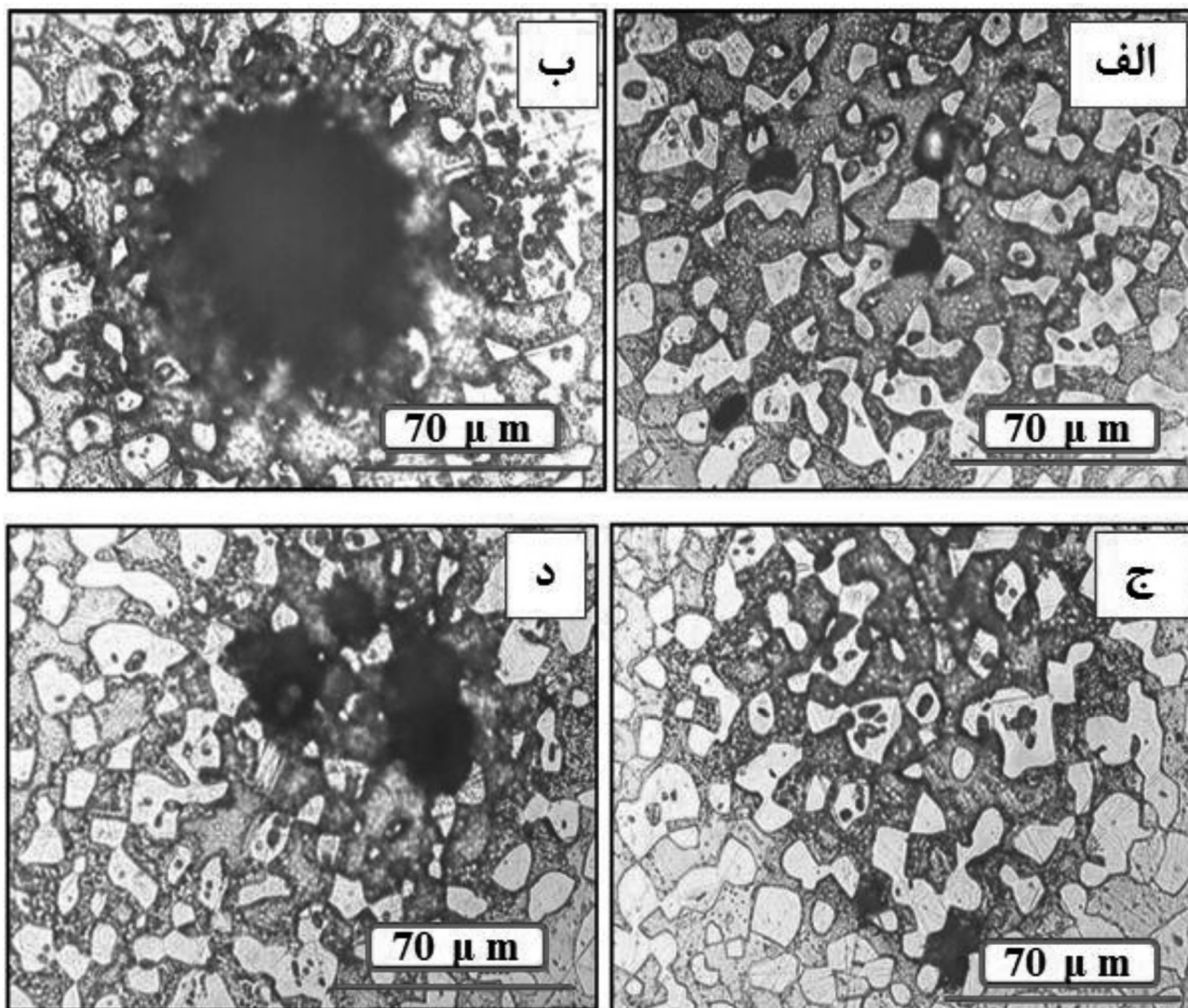
همانطور که در شکل ۴ نیز نشان داده شده افزایش نرخ خوردگی در نمونه جوشکاری شده بالاتر است که این مسئله به دلیل محتوای بالاتر فریت در این نمونه‌ها و نفوذ هیدروژن بیشتر در آن‌هاست.

آزمون پتانسیواستاتیک

این آزمون در محدوده پتانسیل حفره‌دار شدن، قبل و بعد از شارژ کاتدی انجام گردید. در نمونه‌های مستعد اعمال این پتانسیل باعث شروع حفره‌دار شدن می‌شود و به دنبال آن حفرات تشکیل شده گسترش پیدا می‌کنند. مورفولوژی و توزیع حفرات در شکل ۵ نشان داد که نفوذ هیدروژن باعث افزایش تعداد و همچنین رشد حفرات در نمونه‌ها، بعد از شارژ کاتدی شده است و همچنین میزان رشد حفرات در نمونه خام بیشتر از نمونه جوشکاری شده، است. مطالعات متعددی در مورد تأثیر هیدروژن بر روی رفتار خوردگی وجود دارد [۲۰-۲۲]. مدل‌های مختلفی نیز برای توضیح

تأثیر هیدروژن نفوذی روی خوردگی حفره‌ای وجود دارد [۲۳ و ۲۴]. در تمام این مدل‌ها نقش کلیدی فیلم محافظ سطحی در شروع حفره‌دار شدن و اشاعه حفرات مورد توجه بوده است. زیرا حفره‌دار شدن می‌تواند در اثر شکست موضعی فیلم محافظ سطحی محقق شود. شروع خوردگی حفره‌ای معمولاً در مکان‌های خاصی که پایداری کمی دارند، در فیلم اکسیدی می‌باشد. مانند مکان‌های فعال الکتروشیمیایی، نابجایی‌ها و ناخالصی‌ها. لذا برای توضیح عملی تأثیر هیدروژن بر روی خوردگی حفره‌ای باید اندرکنش میان هیدروژن و فیلم محافظ سطحی بررسی شود. هیدروژن اتمی موجود در فولاد در طی آند واقع شدن نمونه از داخل فولاد به سمت سطح فولاد نفوذ می‌کند و به شکل یون H^+ در فیلم محافظ اکسید می‌شود. یون‌های H^+ حاصل از اکسیدشدن هیدروژن، در اطراف نقایص موجود در فیلم سطحی انباشته می‌شوند و نقاطی با بار مثبت تشکیل می‌دهند که این نقاط باعث جذب یون‌های کلرید روی سطح فیلم می‌شوند. این نقاط در برابر یون‌های کلرید مهاجم آسیب‌پذیرند و مستعد خوردگی حفره‌ای می‌باشند. هنگامیکه غلظت موضعی یون‌های کلرید به بیش از یک مقدار بحرانی برسد فیلم دچار شکست می‌شود. هر چه غلظت هیدروژن نفوذی بالاتر باشد غلظت یون‌های H^+ در اطراف نقایص بیشتر می‌شود. مرز فازها معمولاً مکان‌های ضعیف در میان نقص‌ها به شمار می‌روند که برای انباشت اکثریت قریب به اتفاق هیدروژن مناسب است. لذا فیلم اکسیدی در این مناطق موضعی بیشتر آسیب‌پذیر است. در مقایسه با فریت، آستنیت نسبت به خوردگی حفره‌ای در محلول اسیدی حساس‌تر است زیرا هیدروژن دارای رفتاری متفاوت در برابر فریت و آستنیت است. در مقایسه با فریت هیدروژن دارای انحلال‌پذیری بالاتر و نفوذ پایین‌تری در آستنیت است [۲۵]. بنابراین غلظت بیشتر هیدروژن محلول در آستنیت باعث می‌شود که پتانسیل آستنیت کمتر از فریت زمینه باشد. لذا فاز آستنیت به عنوان فاز ضعیف‌تر با مقاومت کمتر در برابر خوردگی حفره‌ای می‌باشد. بنابراین به دلیل محتوای بالاتر آستنیت در نمونه خام، رشد حفرات در این نمونه بعد از نفوذ هیدروژن نسبت به نمونه جوشکاری شده بیشتر است.

با توجه به نتایج فوق، برخلاف مقاومت پایین فریت در مقابل نفوذ هیدروژن و تردی هیدروژنی، این فاز نسبت به آستنیت مقاومت بالاتری در مقابل حفره‌دار شدن از خود نشان داده است. بنابراین محتوای فریت برای مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای و محتوای آستنیت برای مقاومت در برابر تردی هیدروژنی مناسب است.



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ نوری بعد از آزمون پتانسیواستاتیک
 (الف) نمونه خام قبل از شارژ کاتدی (ب) نمونه خام بعد از شارژ کاتدی
 (ج) نمونه جوشکاری شده قبل از شارژ کاتدی (د) نمونه جوشکاری شده بعد از شارژ کاتدی

نتیجه‌گیری

الف) نفوذ هیدروژن در فولاد زنگ‌نزن سوپر دوفازی UNS S32750، باعث کاهش میزان کرنش از ۶۴٫۱٪ به ۵۸٫۲٪ برای نمونه ساده و از ۴۶٫۹٪ به ۳۸٫۴٪ برای نمونه جوش شده است. این نشان‌دهنده استعداد این فولاد به تردی هیدروژنی است.

ج) فرآیند جوشکاری باعث کاهش محتوای آستنیت شده است که این مسئله منجر به افزایش نفوذ هیدروژن در نمونه‌های جوشکاری شده می‌شود. عمق تأثیر هیدروژن در نمونه‌های ساده ۱۰۰ میکرون و در نمونه‌های جوشکاری شده ۱۲۰ میکرون اندازه‌گیری گردید.

د) نفوذ هیدروژن در تمامی نمونه‌ها باعث افزایش نرخ انحلال آندی و کاهش پتانسیل خوردگی شده است. این تأثیر در نمونه‌های جوشکاری شده بیشتر بوده است.

ه) نفوذ هیدروژن در تمام نمونه‌ها باعث افزایش تعداد حفرات و گسترش آن‌ها شده است. این تأثیر در نمونه‌های خام بیشتر از نمونه‌های جوشکاری شده بوده است.

مراجع

- [1] J.O. Nilsson, Super duplex stainless steels. *Materials science and technology*, 1992. 8(8): Pp. 685-700.
- [2] R.M. Davison, J.D. Redmond, Practical guide to using duplex stainless steels. *Materials performance*, 1990. 29 (1): Pp. 57-62.
- [3] Esmailzadeh, M. Shamanian, A. Kermanpour, Microstructure and mechanical properties of friction stir welded lean duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 2013. 561: Pp. 486-491.
- [4] A.Elhoud, N. Renton, and W. Deans, Hydrogen embrittlement of super duplex stainless steel in acid solution. *International journal of hydrogen energy*, 2010. 35 (12): Pp. 6455-6464.
- [5] B. Da Silva, F. Salvio, and D. Dos Santos, Hydrogen induced stress cracking in UNS S32750 super duplex stainless steel tube weld joint. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015. 40(47): p. 17091-17101.
- [6] Kheradmand, R. Johnsen, J.S. Olsen, Effect of hydrogen on the hardness of different phases in super duplex stainless steel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. 41 (1): Pp. 704-712.
- [7] E. Dabah, V. Lisitsyn, and D. Eliezer, Performance of hydrogen trapping and phase transformation in hydrogenated duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 2010. 527(18): Pp. 4851-4857.
- [8] S. M. Tavares, V.G. Silva, J.M. Pardal, J.S. Corte, Investigation of stress corrosion cracks in a UNS S32750 superduplex stainless steel. *Engineering Failure Analysis*, 2013. 35: Pp. 88-94.
- [9] K.S. Siow, T. Song, and J. Qiu, Pitting corrosion of duplex stainless steels. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2001. 48(1): Pp. 31-37.
- [10] S. Papula, T. Sarikka, S. Anttila, J. Tallonen, Hydrogen-Induced Delayed Cracking in TRIP-Aided Lean-Alloyed Ferritic-Austenitic Stainless Steels. *Materials*, 2017. 10 (6): p. 613.
- [11] A. Eghlimi, M. Shamanian, and K. Raissi, Effect of current type on microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel claddings produced by the gas tungsten arc welding process. *Surface and Coatings Technology*, 2014. 244: Pp. 45-51.
- [12] A. Ramirez, J. Lippold, and S. Brandi, The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. *Metallurgical and materials transactions A*, 2003. 34(8): Pp. 1575-1597.
- [13] P.R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*. Vol. 1140. New York: McGraw-hill, 2000..
- [14] V. Olden, A. Saai, L. Jemblie. R. Johsen, FE simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel. *international journal of hydrogen energy*, 2014. 39(2): Pp. 1156-1163.
- [15] T. Cassagne, F. Embrittlement, A review on hydrogen embrittlement of duplex stainless steels. in *CORROSION 2005*. 2005. NACE International.
- [16] D.N. Veritas, Design of duplex stainless steel subsea equipment exposed to cathodic protection. *Recommended Practice DNV-RP-F112*, 2008.
- [17] S. Roychowdhury, S. and V. Kain, Embrittlement of a duplex stainless steel in acidic environment under applied cathodic potentials. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2008. 17(5): Pp. 702-707.
- [18] S.L. Chou, W.T. Tsai, Effect of grain size on the hydrogen-assisted cracking in duplex stainless steels.

- Materials science and engineering: A, 1999. 270(2): Pp. 219-224.
- [19] L. Shreir, R. Jarman, and G. Burstein, Corrosion Metal/Environment Reactions, vol. I. IButterworth-Heinemann, Great Britain, 2000.
- [20] L. Qiao, J. Luo, Hydrogen-facilitated anodic dissolution of austenitic stainless steels. Corrosion, 1998. 54(4): Pp. 281-288.
- [21] S.L. Pyun, C. Lim, and R. Oriani, The role of hydrogen in the pitting of passivating films on pure iron. Corrosion science, 1992. 33(3):P p. 437-444.
- [22] J.Yu, J. Luo, and P. Norton, Electrochemical investigation of the effects of hydrogen on the stability of the passive film on iron. Electrochimica Acta, 2002. 47(10):P p. 1527-1536.
- [23] S. Caines, F. Khan, and J. Shirokoff, Analysis of pitting corrosion on steel under insulation in marine environments. Journal of loss prevention in the process industries, 2013. 26(6): Pp. 1466-1483.
- [24] J. Galvele, Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions. Corrosion Science, 1981. 21(8): Pp. 551-579.
- [25] E. Owczarek, T. Zakroczymski, Hydrogen transport in a duplex stainless steel. Acta materialia, 2000. 48 (12): Pp. 3059-3070.

