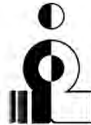




گروه ملی صنعتی فولاد ایران



انجمن آهن و فولاد ایران



دانشگاه شهید چمران اهواز

سمپوزیوم فولاد ۸۷

۱۳ و ۱۴ اسفند ماه ۸۷

اهواز - دانشگاه شهید چمران

بررسی خوردگی حفره ای در فولاد زنگ نزن PH 4-17 ترمیم شده به روش جوشکاری در محلول ۳/۵٪ نمک طعام

محمد رضا توکلی شوشتری^۱، محمد هادی مؤید^۱، علی داودی^۲

۱- گروه مهندسی مواد و متالورژی- دانشگاه فردوسی مشهد

۲- گروه مهندسی مواد- دانشگاه تربیت معلم سبزوار

چکیده

ترکیب عالی از خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی در فولاد PH 4-17 و کاربرد گسترده آن در تجهیزات دریایی و صنایع نظامی و نیز گرانتر بودن ساخت این فولاد از سایر فولادهای زنگ نزن، باعث شده تا در صورت وجود عیوب سطحی در قطعه، این مکان ها با استفاده از جوشکاری ترمیم شوند. در این تحقیق، عملیات جوشکاری ترمیمی GTAW انجام شد و سپس خوردگی حفره ای در مناطق فلز پایه، فلز جوش و HAZ در محلول ۳/۵٪ نمک طعام با اندازه گیری های الکتروشیمیایی و همچنین مشاهدات میکروسکوپی مطالعه گردید. اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که عملیات جوشکاری GTA دامنه پسیوتی را در ناحیه جوش با افزایش پتانسیل حفره دار شدن بهبود داد. در مقابل، HAZ بیشترین دانسیته جریان پسیوتی و کمترین مقاومت به خوردگی حفره ای را دارا بود. مشاهدات میکروسکوپی بعد از پلاریزاسیون آندی نزدیک به پتانسیل حفره دار شدن نیز، نشان از تشکیل چند حفره پایدار در HAZ داد. در قطعه کامل جوشکاری شده که به مدت ۲ ماه در محلول خوردگی قرار داده شده بود نیز حفرات بیشتر در سطح ناحیه HAZ تشکیل شد.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ نزن PH 4-17، خوردگی حفره ای، OCP، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک.

¹ mtc.tech@gmail.com

² davoodi@sttu.ac.ir

مقدمه

فولاد PH 17-4 یک فولاد زنگ نزن رسوب سختی شونده ی بسیار رایج از نوع مارتنزیتی است و دارای ترکیبی از استحکام بالا و مقاومت به خوردگی خوب می باشد [۱-۲]. مقاومت به خوردگی آن در بسیاری از محیط ها بهتر از هر نوع فولاد زنگ نزن رسوب سختی شونده و در مقایسه با نوع ۳۰۴ میباشد. به همین دلیل در بسیاری از شرایط کاری خورنده در صنایع نفت و پتروشیمی، هوافضا، هسته ای و در صنایع دریایی کاربرد گسترده دارد [۳-۴]. عملیات حرارتی پیرسازی در محدوده دمایی 620°C - 480°C به دنبال آنیل انحلالی و سرد کردن تا دمای اتاق، به دلیل تشکیل فاز نانو متری غنی از مس، منجر به رسوب سختی و افزایش در استحکام می گردد [۵]. ضرورت استفاده از فولادهای زنگ نزن رسوب سختی شونده PH 17-4 و همچنین گرانتر بودن ساخت این فولادها از سایر فولادهای زنگ نزن [۶]، باعث شده است تا در صورت معیوب بودن قطعه، هزینه جایگزینی کاملاً مشابه، مقرون به صرفه نباشد. به همین دلیل، با توجه به جوش پذیری عالی این آلیاژ [۷] با عملیات جوشکاری، مکان های معیوب و ترک خوردده ترمیم می شوند و با توجه به کاهش زمان توقف و رفع نیاز خرید قطعه جدید، هزینه تعمیرات کاهش می یابد. از طرف دیگر، فرایندهای انجمادی مثل جوشکاری، ترکیب و ریزساختار را در ناحیه جوش تغییر می دهد؛ همچنین از آنجا که فولاد PH 17-4 قابلیت رسوب سختی داشته، حرارت ورودی ناشی از عملیات جوشکاری، باعث تغییرات ریزساختار در ناحیه متأثر از حرارت (HAZ) می گردد [۷]. تغییرات میکروساختاری نه تنها خواص مکانیکی را تغییر می دهد بلکه باعث می گردد قسمت های مختلف منطقه جوش، HAZ و فلز پایه از نظر الکتروشیمیایی مشابه نباشند و لذا خوردگی در قطعه کاری سبب آسیب و تخریب سیستم می شود [۶ و ۸]. تحقیقات انجام شده بر رفتار خوردگی فولادهای زنگ نزن PH 17-4 مخصوصاً بر روی تاثیر عملیات جوشکاری بسیار کم است. در معدود مطالعات موجود بر رفتار خوردگی فولاد PH 17-4 جوشکاری شده که توسط نوواکی در محلول اسید نیتریک انجام پذیرفت، مشاهده گردید که خوردگی حفره ای بیشترین تخریب را در ناحیه HAZ داشت؛ درحالیکه منطقه جوش مقاومت عالی به خوردگی از خود نشان داد [۹]. در محیط های کلریدی این فولاد مستعد به خوردگی حفره ای است و در این تحقیق سعی شده تا با استفاده از مطالعات میکروسکوپی و همچنین تکنیک الکتروشیمیایی از طریق اندازه گیری های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای تعیین پتانسیل خوردگی و دانسیته جریان پسیوتی و نیز پارامترهای حفره دار شدن در مناطق جوش، HAZ و فلز پایه به بررسی خوردگی حفره ای در محلول ۳/۵٪ نمک طعام، پرداخته شود.

مواد و روش تحقیق

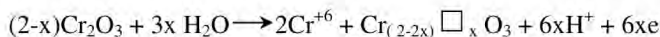
برای انجام آزمایشات از یک قطعه فولاد استوانه ای شکل به قطر ۹۳ mm و طول ۴۰۰ mm از جنس فولاد زنگ نزن PH 17-4 استفاده شد. با توجه به اینکه در این تحقیق، از جوشکاری به عنوان جوشکاری ترمیمی استفاده گردیده است لذا شرایط عملی با فرض وجود عیب یا ترک احتمالی در قطعه شبیه سازی شد. ابتدا شیاری با مدول فرز به منظور از بین بردن آن عیب و با ابعادی که در شکل ۱ نشان داده شده است ایجاد و سپس جوشکاری گردید. با توجه به استاندارد ASME section II عملیات جوشکاری به روش GTAW و با استفاده از سیم جوش ER630 مطابق با استاندارد AWS A5.9-93، انجام شد. آنالیز ترکیب شیمیایی این آلیاژ و نیز سیم جوش مورد استفاده، در جدول ۱ آمده است. پارامترهای جوشکاری نیز به این قرار است: جریان A ۱۳۰-۱۵۰، ولتاژ V ۱۴-۱۶، سرعت جوشکاری mm/min ۲۰۰-۱۸۰، گاز محافظ آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ و با نرخ جریان lit/min ۱۴-۱۱.

پس از پولیش با کاغذهای سنباده ۶۰ تا ۱۲۰۰ آزمایش ماکرو اچ جهت تعیین موقعیت ناحیه جوش و HAZ، در محلول ماربل انجام گرفت. برای مطالعات خوردگی، همانگونه که در شکل شماتیک ۱ نشان داده شده است، از مناطق فلز پایه، فلز جوش و HAZ نمونه هایی با سطح مقطع ۵×۵ میلیمتر مربع جدا گردید. تمامی آزمون های خوردگی توسط دستگاه ACM potentiostat و هر آزمایش در ۲۵۰ cc محلول NaCl ۳/۵٪ انجام گرفت. الکتروود اشباع کالومل به عنوان الکتروود مرجع و سیم پلاتین با سطح ۲cm² به عنوان الکتروود خنثی انتخاب گردید. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با سرعت روبش آهسته $\frac{mV}{min}$ ۳ از ۲۰۰mV پتانسیل کاتدی نسبت به پتانسیل خوردگی تا پتانسیل حفره دار شدن انجام گرفت. قبل از شروع تست و بعد از بستن سلول الکتروشیمیایی، هر نمونه در حدود ۶۰ دقیقه برای ایجاد شرایط پایدار، در محلول نگهداری شد. برای هر نمونه، حداقل ۳ بار آزمایشات تکرار شد تا دقت و صحت آن آزمایش تایید گردد. بعد از اعمال پلاریزاسیون آندی نزدیک به پتانسیل حفره دار شدن، نمونه ها در محلول ویلا اچ و مورفولوژی حفره های پایدار و ناپایدار با SEM بررسی گردید. در پایان نیز، یک قطعه جوشکاری شده بدون جداسازی از سه ناحیه و بصورت طبیعی به مدت ۲ ماه در محلول ۳/۵٪ نمک طعام قرار داده شد و سپس با التراسونیک در استون تمیز و با میکروسکوپ نوری سطح مناطق فلز پایه، HAZ و جوش از لحاظ حفره دار شدن بررسی گردید.

نتایج و بحث

منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه های فلز پایه، HAZ و فلز جوش در فولاد PH 17-4 جوشکاری ترمیمی شده، در محلول NaCl ۳/۵٪ در شکل ۳ نشان داده شده است. مقادیر پتانسیل

خوردگی بعد از یک ساعت غوطه وری در محلول، برای هر سه ناحیه به یک حالت پایدار رسید و از این منحنی ها استخراج گردید. مقادیر پتانسیل خوردگی برای نواحی جوش، فلز پایه و HAZ، حدود ۱۱۰-، ۱۳۰- و ۱۶۵ mV می باشد. بنابراین این مقادیر نشان می دهد که پتانسیل ناحیه جوش مثبت تر از HAZ است درحالیکه پتانسیل خوردگی فلز پایه بین نواحی جوش و HAZ قرار دارد. این مطلب مؤید آنست که ناحیه جوش نقش کاتد و HAZ نقش آند را ایفا می کند. این می تواند مربوط به بی نقص بودن و بهبود فیلم پسیو اکسید کرم تشکیل شده (Cr_2O_3) بر روی سطح فلز جوش در مقایسه با HAZ و حتی فلز پایه باشد. در مقابل، HAZ کمترین پتانسیل خوردگی (در حدود ۳۵mV کمتر از فلز پایه) را داراست. از طرف دیگر، عملیات جوشکاری باعث تغییرات میکروساختار در نواحی HAZ و فلز جوش می گردد و اثری در ناحیه فلز پایه ندارد. میکروساختار ناحیه جوش شامل تیغه های مارتنزیت تمپر نشده و مقداری دلتا فریت می باشد [۱۰]. درحالیکه HAZ ساختار کاملاً متفاوتی دارد و یک طیف از مارتنزیت تمپر نشده درشت دانه، ریزدانه تا مارتنزیت فرایر شده به همراه میزان زیادی دلتا فریت می باشد [۱۰]. پس تغییرات زیاد میکروساختاری در این ناحیه، به خصوصیات پسیوی آن آسیب رسانده است. خاطر نشان می شود که در منطقه پسیوی که کرم ۶ ظرفیتی جای کرم سه ظرفیتی را می گیرد، فعل و انفعالات بصورت واکنش زیر رخ می دهد:



که X کسری از شبکه یونی Cr_2O_3 که کاتیون های Cr^{+6} جایگزین Cr^{+3} شده اند و \square تعداد جای خالی کاتیونی موجود در شبکه می باشد [۱۱].

به علاوه، نرخ خوردگی محاسبه شده بوسیله برون یابی تافل در شکل ۳ نشان می دهد که نواحی فلز پایه و جوش مقادیر کم و بیش مشابهی دارند در حالیکه نرخ خوردگی HAZ، چندین برابر این نواحی است. نتیجه دیگری که از این منحنی ها می توان بدست آورد، مقادیر پتانسیل حفره دار شدن (پتانسیل شکست فیلم پسیو) است که نشان می دهد پتانسیل حفره دار شدن HAZ، فلز پایه و جوش به ترتیب در حدود ۷-، ۵۰+ و ۱۳۰ mV vs. SCE می باشد. پس مقاومت به خوردگی حفره ای در HAZ در مقایسه با نواحی دیگر کمتر است. درحالیکه عملیات جوشکاری GTA دامنه پسیوی را در ناحیه جوش به شدت افزایش می دهد، دامنه پسیوی را در HAZ همانطور که ملاحظه می گردد کاهش داده است. دانسیته جریان پسیوی میانگین محاسبه شده از شکل ۳ برای سه ناحیه عبارتست از $0.13 \frac{\mu A}{cm^2}$ ، برای HAZ، $0.2 \frac{\mu A}{cm^2}$ ، برای فلز پایه و نیز ناحیه جوش. بنابراین اندازه گیری های پتانسیودینامیک نشان می دهد که HAZ، رفتار

پسیویتی نسبتاً ضعیفی دارد که دانسیته جریان پسیویتی آن در حدود ۷۰٪ بیشتر از فلز پایه و جوش می‌باشد (شکل ۴). اگرچه دانسیته جریان پسیویتی نواحی جوش و فلز پایه به نظر مشابه هستند اما این مقدار برای ناحیه فلز پایه به تدریج از ۰/۰۵ تا $۰/۲۳ \frac{\mu A}{cm^2}$ افزایش می‌یابد، در حالیکه برای ناحیه جوش مقدار تقریباً ثابت $۰/۱۳ \frac{\mu A}{cm^2}$ می‌باشد.

با اعمال سرعت روبش بسیار آهسته $۳ \frac{mV}{min}$ ، وجود حفره‌های ناپایدار بصورت نوسانات جریان در دامنه پسیویتی برای هر سه ناحیه دیده می‌شود. در دامنه پتانسیل پسیویتی (از OCP تا پتانسیل شکست) تعداد پیک‌های جریان در HAZ بیشتر از ۲ ناحیه دیگر است که نشاندهنده مقاومت به حفره‌دار شدن کمتر HAZ در مقایسه با نواحی دیگر می‌باشد. این موضوع از شکل ۴ نیز نتیجه‌گیری می‌شود. در این شکل که از نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (شکل ۳) استخراج شده است، نمودار دانسیته جریان پسیویتی از شروع پتانسیل آندی تا پتانسیل حفره دار شدن نسبت به زمان برای سه ناحیه بدست آمده است. بعد از اعمال پلاریزاسیون آندی نزدیک به پتانسیل حفره‌دار شدن برای نواحی فلز پایه، HAZ و جوش، مورفولوژی حفره‌های پایدار و ناپایدار با SEM بررسی و نتایج آن در شکل ۵ آمده است. تشکیل چند حفره پایدار در نمونه HAZ نشاندهنده مقاومت ضعیف به حفره‌دار شدن این ناحیه در مقایسه با ناحیه جوش و فلز پایه می‌باشد. اما در ناحیه جوش و فلز پایه چند حفره ناپایدار مشخص گردید. شکل ۵ (الف و ب) مورفولوژی حفره‌های ناپایدار را نشان می‌دهد که به نظر می‌رسد آخال‌های سطحی نقش مهمی را در تشکیل مکان‌های شروع حفره‌دار شدن ایفا می‌کند. مورفولوژی حفره‌های پایدار تشکیل شده در HAZ نشان دهنده پوشش توری مانند (Lacy cover) بر روی حفره‌ها است که شامل چند سوراخ کوچک می‌باشد که حالت توری مانند بر روی آن در اثر لرزش ناشی از التراسونیک از بین رفته ولی مشخصه شبکه‌ای بودن آن در شکل دیده می‌شود (شکل ۵ج). این شکل حفره پایدار در فولادهای زنگ‌نزن گزارش شده است [۱۲].

شکل ۶ نتایج بررسی متالوگرافی خوردگی قطعه جوشکاری شده بدون جداسازی از سه ناحیه که بصورت طبیعی به مدت ۲ ماه در محلول ۳/۵٪ نمک طعام قرار داده شده بود را نشان می‌دهد. همانطور که آشکار است حفرات بیشتری در سطح ناحیه HAZ در مقایسه با مناطق فلز پایه و جوش تشکیل شده است. این نتایج عملی تاییدی است بر نتایج آزمایشگاهی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک بدست آمده مبنی بر اینکه ناحیه HAZ دارای کمترین مقاومت به خوردگی حفره‌ای است و در پیل گالوانیک ایجاد شده در عمل، نقش آند را ایفا می‌نماید.

نتیجه گیری

از لحاظ خصوصیات خوردگی، جوش ترمیمی فولاد زنگ نزن PH 17-4 با استفاده از سیم جوش ER630 و روش جوشکاری توضیح داده شده، رضایت بخش است. اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش آهسته نشان می دهد که عملیات جوشکاری GTA دامنه پسیویتی را در ناحیه جوش با افزایش پتانسیل حفره دار شدن بهبود می دهد؛ در مقابل، HAZ بیشترین دانسیته جریان پسیویتی و کمترین مقاومت به خوردگی حفره ای را داراست. همچنین مقایسه مقادیر پتانسیل خوردگی (OCP) در نواحی مختلف نشان از بی نقص بودن و بهبود فیلم پسیو تشکیل شده بر روی سطح فلز جوش در مقایسه با HAZ و حتی فلز پایه می باشد. در مقابل، تغییرات زیاد میکروساختار در HAZ، کمترین پتانسیل خوردگی را در این ناحیه به دنبال دارد. مشاهدات میکروسکوپی بعد از پلاریزاسیون آندی نزدیک به پتانسیل حفره دار شدن، نشان از تشکیل چند حفره پایدار در HAZ و همچنین حفره های ناپایدار در نواحی فلز پایه و جوش می دهد. نتایج خوردگی قطعه جوشکاری شده بدون جداسازی از سه ناحیه که بصورت طبیعی به مدت ۲ ماه در محلول ۳/۵٪ نمک طعام قرار داده شده بود نیز حاکی از تشکیل حفرات بیشتر در سطح ناحیه HAZ در مقایسه با مناطق فلز پایه و جوش بود.

مراجع

- [1] Wang Jun, Zou Hong, Li Cong, Qiu Shao-Yu, Shen Bao-Luo, 'The effect of microstructural evolution on hardening behavior of type 17-4 PH stainless steel in long-term aging at 350 °C'. Mater Charact, 57, 2006, pp. 274-80.
- [2] JUI-HUNG WU and CHIH-KUANG LIN, " Tensile and Fatigue Properties of 17-4 PH Stainless Steel at High Temperatures", METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 2002, 33A, pp. 1715-1724.
- [3] AK steel. "17-4PH stainless steel product Data Bulletin", AK steel corporation, Middleton, OH, 2000.
- [4] Gui-jiang Li, Jun Wang, Qian Peng, Cong Li, Ying Wang, Bao-luo Shen, "Influence of salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process on surface microstructure evolution of 17-4PH stainless steel", J. Mat. Process. Technol., 2008, 207, pp. 187-192.
- [5] C. N. Hsiao, C. S. Chiou and J. R. Yong, "Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel". Mater Chem. Phys., 2002, 74, pp. 132-142.
- [6] J. C. Lippold, D. J. Kotecki, "Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steel", 2005, New Jersey, John Wiley & Sons.
- [7] K. S. RAJA, K. PRASAD RAO, " Stress corrosion cracking behaviour of 17-4 PH stainless steel weldments at open-circuit potentials", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS, 1993, 12, pp. 957-960.
- [8] ASM Handbook Vol. 6: Welding, Brazing, and Soldering, 10th edn, 1993, ASM international, Materials Park, OH, USA.
- [9] J. Nowacki, "Weldability of 17-4 PH stainless steel in centrifugal compressor impeller applications", J. Mater. Process. Technol., 2004, 157-158, pp. 578-583.

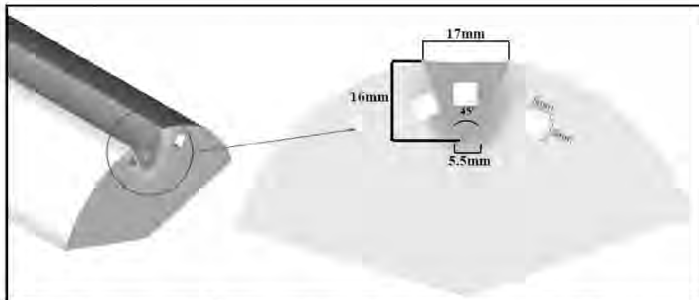
[۱۰] محمدرضا توکلی شوشتری، محمدهادی مؤید، علی داودی، "اثر عملیات حرارتی بعد از جوشکاری بر تغییرات ریزساختار و سختی فولاد زنگ نزن رسوب سختی شونده 17-4 PH ترمیم شده به روش جوشکاری" مجموعه مقالات دومین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی ایران و جامعه ریخته گران ایران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، ۱۳۸۷.

[11] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, "Fundamentals of electrochemical corrosion", 2000, ASM international, Materials Park, P.189.

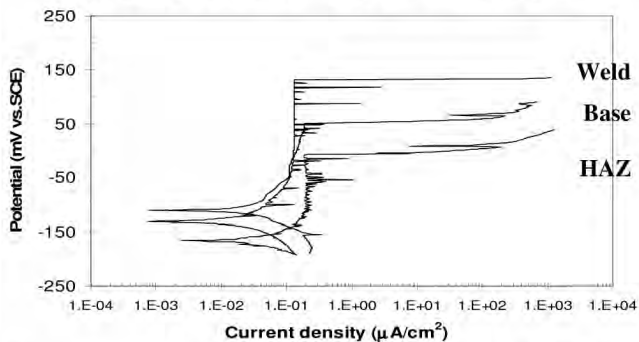
[12] P. Ernst, N. J. Laycock, M. H. Moayed and R. C. Newman, "The mechanism of lacy cover formation in pitting", 1997, Corr. Sci., 39, pp. 1133-1136.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ 17-4 PH و سیم جوش مورد استفاده در این تحقیق.

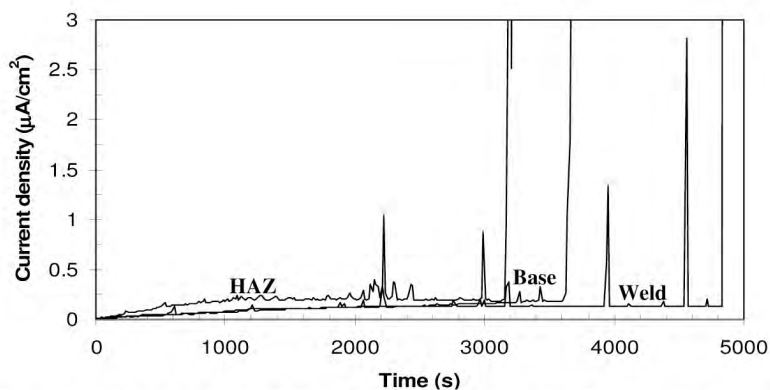
C	Ni	Cr	Cu	Mo	P	Si	Mn	Nb	V	عناصر
0.01	3.96	15.74	2.74	0.06	0.021	0.8	0.86	0.3		آلیاژ 17-4 PH
0.032	4.59	16.2	3.9	0.68	0.021	0.37	0.54	0.27		سیم جوش ER630



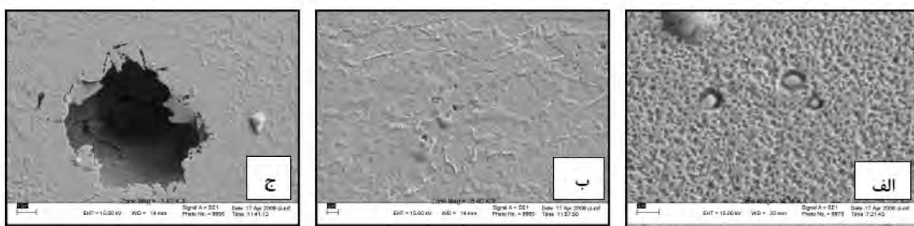
شکل ۱. طراحی نمادین ابعاد شیار ایجاد شده جهت انجام عملیات جوشکاری ترمیمی و نیز استخراج نمونه از مناطق جوش، HAZ و فلز پایه جهت آزمون های خوردگی.



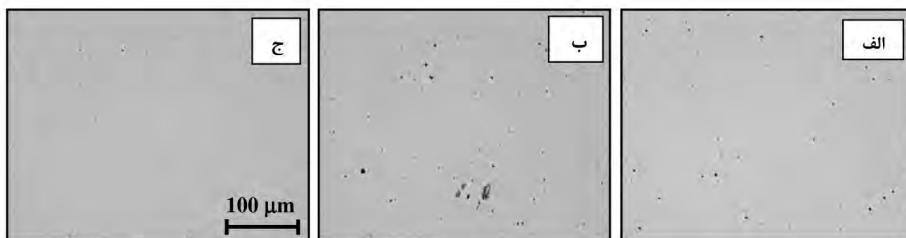
شکل ۳. منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک برای نواحی فلز پایه، HAZ و جوش در منطقه جوشکاری ترمیمی فولاد زنگ نزن 17-4PH، غوطه ور شده در محلول ۳/۵٪ نمک طعام. سرعت روبش ۳ mV/min.



شکل ۴. نمودار دانسیته جریان پسیویتی از شروع پتانسیل آندی تا پتانسیل حفره دار شدن نسبت به زمان برای نواحی فلز پایه، HAZ و جوش در منطقه جوشکاری ترمیمی فولاد زنگ نزن 17-4PH، غوطه ور شده در محلول ۳/۵٪ نمک طعام.



شکل ۵. تصاویر SEM از مورفولوژی حفره های مشاهده شده در نواحی (الف) فلز پایه، (ب) جوش و (ج) HAZ بعد از پلاریزاسیون آندی نزدیک به پتانسیل حفره دار شدن نشان داده شده در شکل ۳.



شکل ۶. تصاویر نوری از توزیع حفره های ایجاد شده در نواحی (الف) فلز پایه، (ب) HAZ و (ج) جوش بعد از ۲ ماه غوطه وری در محلول ۳/۵٪ نمک طعام.