

مطالعه‌ی اثر بازدارندگی یون‌های مولیبدات و دی کرومات بر خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن دوفازی 2205

میلاذ حجتی^۱، داود نخعی^۲، علی داودی^۳

1. مشهد، دانشگاه فردوسی، دانشکده‌ی مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی (دانشجوی کارشناسی ارشد)
2. مشهد، دانشگاه فردوسی، دانشکده‌ی مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی (دانشجوی کارشناسی ارشد)
3. سبزوار، دانشگاه تربیت معلم، دانشکده‌ی مهندسی، گروه مهندسی مواد و متالورژی (دانشیار)

چکیده

در این پژوهش اثر بازدارندگی یون‌های مولیبدات و دی کرومات بر رفتار خوردگی حفره‌ای فولاد زنگ نزن دوفازی 2205 در محلول 3/5 درصد سدیم کلراید در دمای 60 درجه‌ی سانتی‌گراد بررسی شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که افزودن یون دی کرومات با غلظت 0/01 مولار موجب افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد می‌شود. اضافه کردن یون مولیبدات با غلظت 0/01 مولار پتانسیل حفره‌دار شدن را به میزان بیشتری افزایش می‌دهد. با استفاده‌ی هم‌زمان از دو بازدارنده، پتانسیل خوردگی حفره‌ای بالاتر از استفاده‌ی دی-کرومات گزارش شد.

واژه‌های کلیدی: فولاد زنگ نزن دوفازی، خوردگی حفره‌ای، بازدارنده، مولیبدات، دی کرومات.

¹ milad.hojati@yahoo.com

² davood.nakhaie@gmail.com

³ davoodiali@gmail.com

مقدمه

فولادهای زنگ نزن دوفازی دارای ریزساختار شامل دو فاز آستنیت و فریت، با درصد تقریباً یکسان، هستند. لذا، خواص مطلوب فولادهای زنگ نزن آستنیتی و فریتی را دارا می‌باشند. به دلیل خواص مکانیکی و مقاومت به خوردگی بالا، فولادهای زنگ نزن دوفازی در صنایعی همچون پالایش نفت و گاز، پتروشیمی، و صنایع دریایی کاربرد دارند [1, 2].

خوردگی حفره‌ای یکی از مهم‌ترین انواع خوردگی رایج در صنعت است که منجر به از کارافتادگی قطعات می‌شود. مقاومت به خوردگی یک آلیاژ روئین معمولاً به وسیله‌ی قابلیت حفظ لایه‌ی روئین و شروع خوردگی حفره‌ای بررسی می‌شود. خوردگی حفره‌ای فلزات و آلیاژها زمانی رخ می‌دهد که لایه‌ی روئین قرار گرفته در معرض محلول حاوی یون‌های مهاجم، در نقاطی از سطح تخریب شود. در چنین شرایطی، در حالی که بقیه سطح مصون است خوردگی در نقاطی که لایه‌ی روئین تخریب شده اتفاق می‌افتد [3]. مطابق تعریف، دمای بحرانی حفره‌دار شدن پایین‌ترین دمایی است که در شرایط مشخصی از محیط و آلیاژ، حفرات به صورت پایدار رشد می‌کنند. برای افزایش دمای کاری و بهبود مقاومت به خوردگی حفره‌ای فولادهای زنگ نزن در محیط‌های حاوی یون‌های هالید استفاده از بازدارنده‌های معدنی گزارش شده است [4, 5].

حضور بازدارنده‌ها با تغییر pH و یا غلظت یون‌های مهاجم درون حفره، به روئین شدن مجدد¹ سطح آلیاژ کمک می‌کند. استفاده از بازدارنده‌های سولفات، کرومات و مولیبدات موجب افزایش پتانسیل تخریب² لایه‌ی روئین فولادهای زنگ نزن می‌شود [6, 7].

مولیبدات با مسدود کردن مکان‌های فعال روی سطح و کم کردن میزان اسیدیته‌ی این مکان‌ها، باعث کاهش تعداد و اندازه‌ی حفرات روی سطح آلیاژ می‌شود [8]. همچنین، مولیبدات با افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن در محیط حاوی یون کلراید و محیط اسیدی، از خوردگی حفره‌ای جلوگیری کرده، پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن را افزایش می‌دهد [5, 9, 10].

کرومات بازدارنده‌ی اکسیدکننده‌ی بسیار مؤثری است که با تشکیل دادن لایه‌ی چند اتمی می‌تواند سطح آلیاژ را روئین کند [4]. این بازدارنده مکان‌های جوانه‌زنی حفرات را غیر فعال، و اندازه‌ی حفرات را نیز کم می‌کند. کاهش تعداد و اندازه‌ی حفرات ناپایدار موجب کاهش تعداد حفرات پایدار شده و بدین ترتیب پتانسیل حفره‌دار شدن را افزایش می‌دهد [7]. البته، استفاده از یون کرومات به دلیل سمی بودن آن و اثرات مخرب بر محیط زیست، می‌بایست با احتیاط بیشتری صورت گیرد [11]. علاوه بر یون کرومات، یون دی کرومات نیز به عنوان بازدارنده پتانسیل بحرانی حفره‌دار شدن فولاد زنگ نزن را افزایش می‌دهد [12].

در این تحقیق اثر بازدارندگی هم‌زمان یون‌های مولیبدات و دی کرومات در محیط حاوی یون کلراید بر روی فولاد زنگ نزن دوفازی 2205 بررسی شده است.

¹ Repassivation

² Breakdown potential

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد زنگ نزن دوفازی 2205 استفاده شد. ترکیب شیمیایی فولاد، که در جدول 1 آورده شده است، مطابق استاندارد UNS S31803 (AISI 2205) بود. نمونه‌های آزمایش‌های خوردگی به صورت استوانه‌ای با قطر 10 میلی‌متر در جهت موازی با محور نورد اولیه فولاد، تهیه شد. به منظور یکسان‌سازی درصد فازهای آستنیت و فریت، فولاد در دمای 1050 درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت 1 ساعت آنیل و سپس در آب کوئچ شد. سپس، نمونه‌ها جهت انجام آزمایش‌های خوردگی تا سمباده شماره‌ی 1200 صیقلی شد. از آنجایی که دمای حفره‌دار شدن فولاد زنگ نزن 2205 در محلول 3/5 درصد سدیم کلراید حدود 55 درجه‌ی سانتی‌گراد است، دمای 60 درجه‌ی سانتی‌گراد به عنوان دمایی که در آن خوردگی حفره‌ای رخ می‌دهد، انتخاب شده و تمامی آزمایش‌های خوردگی در این دما و با استفاده از الکترومد مرجع کالومل انجام گرفت. نقش یون‌های مولیبدات و دی‌کرومات در افزایش پتانسیل خوردگی با استفاده از آزمون پتانسیودینامیک بررسی شد. بدین ترتیب که، در پنج غلظت مختلف از سدیم مولیبدات و سدیم دی‌کرومات به عنوان بازدارنده (جدول 2)، آزمون پتانسیودینامیک در محلول 3/5 درصد وزنی سدیم کلراید با نرخ روبش 30 میلی‌ولت بر دقیقه انجام شد. پتانسیل منتاظر با شدت جریان 0/1 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع به عنوان پتانسیل حفره‌دار شدن در نظر گرفته شده [4] و بر مبنای آن اثر بازدارندگی هم‌زمان یون‌های مولیبدات و دی‌کرومات بررسی شد.

نتایج و بحث

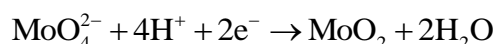
شکل 1 منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ نزن 2205 در غلظت‌های مختلف بازدارنده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن بازدارنده‌های مولیبدات و دی‌کرومات موجب افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد شده است. بر مبنای معیار رسیدن شدت جریان نمونه به مقدار 0/1 میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، پتانسیل تخریب لایه‌ی رویین در شرایط مختلف در جدول 3 آورده شده است. حضور یون دی‌کرومات در غلظت 0/01 مولار موجب افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن فولاد به میزان 85 میلی‌ولت شده است. با افزودن 0/0025 مولار مولیبدات و کاهش غلظت دی‌کرومات به 0/0075 مولار، پتانسیل خوردگی حفره‌ای فولاد به 440 میلی‌ولت رسیده است. در غلظت برابر از دو بازدارنده نیز پتانسیل حفره‌دار شدن بیشتر شده است. با افزایش غلظت یون مولیبدات روند افزایش پتانسیل حفره‌دار شدن ادامه یافته تا آنجا که در آزمایش شماره‌ی 6، غلظت 0/01 مولار مولیبدات، پتانسیل به 703 میلی‌ولت رسیده است.

در حضور بازدارنده‌ی دی‌کرومات، احتمالاً واکنش احیاء $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ به Cr_2O_3 و واکنش کاتدی خواهد بود [12]:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

همچنین، در محلول آزمایش حاوی یون مولیبدات، واکنش احیاء MoO_4^{2-} به MoO_2 و واکنش کاتدی را تشکیل خواهد داد:

(2)



همان طور که دیده می شود، مولیبدات تأثیر بیشتری بر افزایش پتانسیل حفره دار شدن فولاد زنگ نزن دارد. از آن جایی که یون کروم شش ظرفیتی سمی بوده و اثرات مخرب زیست محیطی آن به اثبات رسیده است، کاهش استفاده از بازدارنده ی دی کرومات و جایگزینی آن با مولیبدات می تواند به حفظ محیط زیست کمک کند. به دلیل بیشتر بودن هزینه های لازم جهت تهیه ی مولیبدات نسبت به دی کرومات جایگزینی کامل آن شاید در برخی کاربردها مقرون به صرفه نباشد، اما، با به کار گرفتن هم زمان دو بازدارنده، علاوه بر کاهش استفاده از یون دی-کرومات، هزینه های تحمیلی نیز کاهش خواهد یافت. همچنین، فولاد زنگ نزن به صورت مطلوبی در برابر خوردگی حفره ای محافظت خواهد شد.

نتیجه گیری

- 1) استفاده از یون های مولیبدات و دی کرومات به عنوان بازدارنده می تواند پتانسیل حفره دار شدن فولاد زنگ نزن دو فازی 2205 را در محلول 3/5 درصد سدیم کلراید افزایش دهد.
- 2) قدرت بازدارندگی یون مولیبدات در مقایسه به دی کرومات در افزایش پتانسیل حفره دار شدن فولاد بیشتر بود.
- 3) با توجه به سمی بودن یون دی کرومات، استفاده از مولیبدات به عنوان بازدارنده ی خوردگی حفره ای راهکار مؤثری خواهد بود.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه فردوسی مشهد جهت در اختیار قرار دادن امکانات لازم برای انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می نمایند.

مراجع

- [1] B. Deng, Y. Jiang, J. Gong, C. Zhong, J. Gao, J. Li, Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 5220-5225.
- [2] 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, *Materials Characterization*, 59 (2008) 1127-1132.
- [3] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, *Corrosion Science*, 35 (1993) 57-62.

- [4] A. Igual Muñoz, J. García Antón, J.L. Guiñón, V. Pérez Herranz, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques, *Corrosion Science*, 49 (2007) 3200-3225.
- [5] R. S.A.M, Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic anions, *Applied Surface Science*, 240 (2005) 396-404.
- [6] M.H. Moayed, R.C. Newman, Deterioration in critical pitting temperature of 904L stainless steel by addition of sulfate ions, *Corrosion Science*, 48 (2006) 3513-3530.
- [7] G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1545-1569.
- [8] C.R. Alentejano, I.V. Aoki, Localized corrosion inhibition of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molybdate, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2779-2785.
- [9] S.A.M. Refaey, S.S. Abd El-Rehim, F. Taha, M.B. Saleh, R.A. Ahmed, Inhibition of chloride localized corrosion of mild steel by PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , and NO_2^- anions, *Applied Surface Science*, 158 (2000) 190-196.
- [10] F. Eghbali, M.H. Moayed, A. Davoodi, N. Ebrahimi, Critical pitting temperature (CPT) assessment of 2205 duplex stainless steel in 0.1M NaCl at various molybdate concentrations, *Corrosion Science*, 53 (2011) 513-522.
- [11] Y.F. Cheng, J.L. Luo, Passivity and pitting of carbon steel in chromate solutions, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 4795-4804.
- [12] N. Ebrahimi, M.H. Moayed, A. Davoodi, Critical pitting temperature dependence of 2205 duplex stainless steel on dichromate ion concentration in chloride medium, *Corrosion Science*, 53 (2011) 1278-1287.

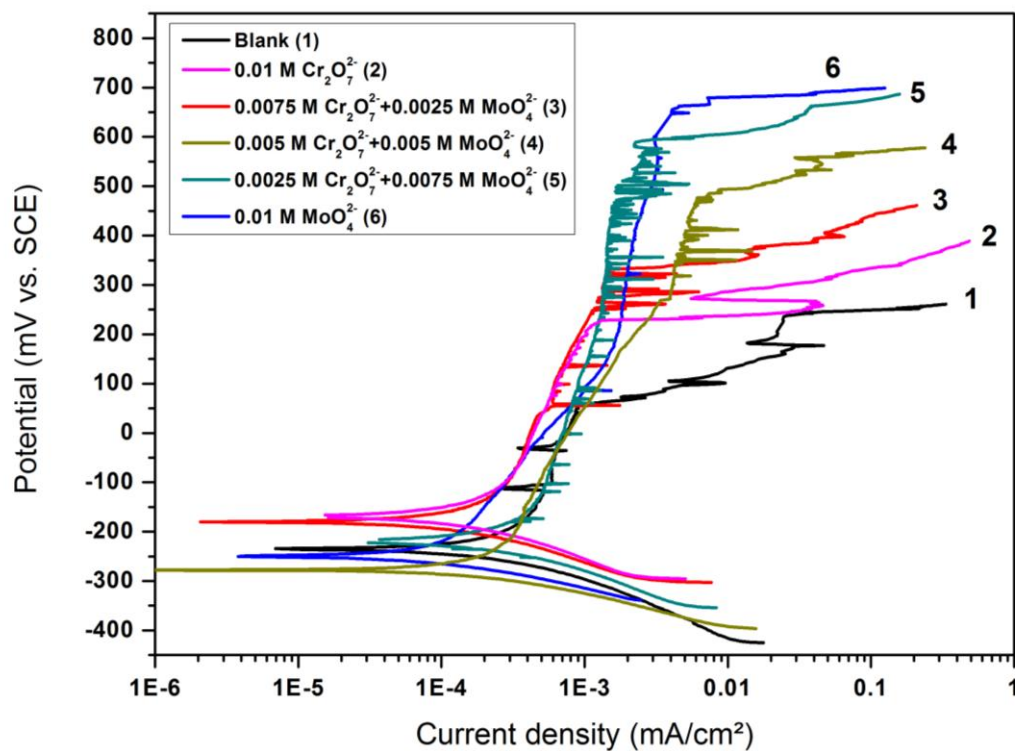
جدول 1: ترکیب شیمیایی فولاد زنگ نزن دوفازی 2205 (درصد وزنی).

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	W	V	Ti	N	Fe
0/03	0/97	0/74	21/61	5/31	3/07	0/16	0/064	0/136	0/01	0/22	مابقی

جدول 2: غلظت بازدارنده‌های مورد استفاده.

غلظت بازدارنده (مولار)	شماره‌ی آزمایش
0	1

$0/01 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	2
$0/0075 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0/0025 \text{ MoO}_4^{2-}$	3
$0/005 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0/005 \text{ MoO}_4^{2-}$	4
$0/0025 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 0/0075 \text{ MoO}_4^{2-}$	5
$0/01 \text{ MoO}_4^{2-}$	6



شکل 1: منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ نزن 2205 در محلول 3/5 درصد سدیم کلراید در دمای 60 درجه سانتی گراد و در غلظت های مختلف بازدارنده