

# مشخصه‌یابی سطحی و رفتار خوردگی آلیاژ مونل ۴۰۰ پس از فرآیند

## میکروساچمه‌پاشی پراثرژی

رویایا پلمه، صادق پورعلی، رضا توانگر

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

سید سینا حجازی

دانشگاه زیگن، آلمان

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۲۹ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۵/۲۲)

### چکیده

در بررسی حاضر، ساختار سطحی و رفتار خوردگی آلیاژ مونل ۴۰۰ پس از فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراثرژی به صورت مقایسه‌ای با هم‌تای آنیل انحلالی شده آن مورد مقایسه قرار می‌گیرد. برای نیل به هدف این بررسی، آزمون‌های سنجش میکروسختی و زیری، پراش پرتو ایکس سطحی (GI-XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) جهت مشخصه‌یابی لایه‌های سطحی در نمونه‌های میکروساچمه‌پاشی شده و آنیل انحلالی شده به کار گرفته شدند. بر اساس نتایج حاصله، فرآیند یاد شده باعث کاهش اندازه دانه سطحی از گستره حدود  $30 \pm 4 \mu\text{m}$  تا  $76 \pm 5 \text{ nm}$  و افزایش چگالی ساختارهای نابجایی در سطح می‌شود. افزون بر این، آزمون‌های خوردگی الکتروشیمیایی در محیط HCl جهت مقایسه رفتار خوردگی سطوح آنیل و میکروساچمه‌پاشی شده نیز به کار گرفته شدند. بر اساس نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای، نمونه میکروساچمه‌پاشی شده در مقایسه با نمونه آنیل شده، چگالی جریان خوردگی اولیه بالاتری به بهای چگالی جریان روینگی کمتر از خود نشان می‌دهد. پتانسیل روینگی مجدد برای نمونه میکروساچمه‌پاشی شده حدود  $150 \text{ mV}$  بالاتر از نمونه آنیل انحلالی بود که گواهی بر مقاومت بالاتر این نمونه در برابر خوردگی موضعی است. بر اساس برازش داده‌های حاصل از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت پلاریزاسیون فیلم روین در نمونه میکروساچمه‌پاشی شده بیش از دو برابر این مقدار برای نمونه آنیل انحلالی است.

**واژه‌های کلیدی:** آلیاژ مونل ۴۰۰، فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراثرژی، مشخصه‌یابی سطح، رفتار خوردگی

## Surface characterization and corrosion behavior of Monel 400 after high energy micro-shot peening process

### Abstract

In this study, the surface structure and corrosion behavior of Monel 400 alloy are comparatively investigated after high energy micro-shot peening process with its solution-annealed counterpart. To the aim of this investigation, microhardness and roughness measurements, grazing-incidence X-ray diffraction (GI-XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and transmission electron microscopy (TEM) were employed to characterize the surface layers of high energy micro-shot peened and solution-annealed samples. Based on the results, the process decreases the surface grain size from  $30 \pm 4 \mu\text{m}$  to  $76 \pm 5 \text{ nm}$ , and increases the density of dislocation structures on the surface. Moreover, electrochemical corrosion tests were carried out in HCl solution to compare the corrosion behavior of solution-annealed and micro-shot peened surfaces. Based on the results of the cyclic potentiodynamic polarization test, the micro-shot peened sample shows a higher initial corrosion current density at the expense of a lower passivity current density, as compared with the solution-annealed one. The repassivation potential for the micro-shot peened sample is about  $+150 \text{ mV}$  higher than the solution-annealed sample, which is a proof of the higher resistance of this sample against localized corrosion. Based on the fitting of the data obtained from the electrochemical impedance spectroscopy, the polarization resistance of the passive film in the micro-shot peened sample is more than twice of this one for the solution-annealed sample.

**Key words:** Monel 400 alloy, high energy micro-shot peening process, surface characterization, corrosion behavior

**E-mail of Corresponding author:** pourali@sut.ac.

## مقدمه

کوچک (نوعاً کمتر از  $250 \mu\text{m}$  و سختی کافی ( $\sim 50\text{HRC}$ )) در اثر شتاب و انرژی بالا به سطح قطعه یا نمونه کاری برخورد کرده و سطح را تحت تغییر شکل پلاستیک موضعی قرار می‌دهند [۱۵]. با این حال، کارکرد این روش روی آلیاژ مونل مورد توجه قرار نگرفته است و کماکان عملکرد سطوح مونل پس از تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی محل سوال است. مهم‌تر آن که با توجه به میل تمامی ناپذیر بشر برای دستیابی به مواد با عملکرد ایده‌آل و طول عمر بالا، در حال حاضر تلاش‌ها به منظور بهبود عملکرد مواد از طریق اصلاح اندازه دانه آن‌ها نیز ادامه دارد (به طور خاص، تولید مواد با اندازه دانه‌بندی فوق‌ریز و نانوبلوری). از آن جا که در این-گونه دانه‌بندی‌ها (نانوبلوری / فوق‌ریز) درصد قابل توجهی از ریزساختار را فصل مشترک‌ها تشکیل می‌دهند، کسر غالبی از اتم‌ها نیز در مرزخانه‌ها به سر می‌برند [۱۶]. این موضوع دلیل اصلی تفاوت در خواص این دسته از مواد با همتایان آن‌ها که دارای اندازه دانه‌ای در گستره میکرومتر هستند، شناخته می‌شود. تفاوتی که منجر می‌شود تا مواد نانوبلوری و فوق-ریزدانه، غالباً استحکام مکانیکی فزاینده، نفوذپذیری بالا، مقاومت به خوردگی الکتروشیمیایی بهتر (در عموم آلیاژها و محیط‌های خورنده)، گرمای نهان و مقاومت الکتریکی بالاتر و خواص تریبولوژیکی مطلوب‌تر از خود نشان دهند [۱۷].

هدف بررسی حاضر، اعمال فرآیند میکروساچمه‌پاشی پرنرژی به منظور فوق ریزدانه کردن سطح آلیاژ مونل ۴۰۰ و در ادامه مشخصه‌یابی سطح میکروساچمه‌پاشی شده و ارزیابی رفتار خوردگی آن به صورت مقایسه‌ای با همتای آنیل انحلالی شده است.

## مواد و روش تحقیق

ماده اولیه مورد استفاده در بررسی حاضر مقاطع استوانه‌ای آلیاژ مونل ۴۰۰ به قطر  $100 \text{ mm}$  بود که ترکیب شیمیایی این آلیاژ در جدول ۱ نشان داده شده است. ترکیب شیمیایی بر

در میان آلیاژهای فلزی مختلف، آلیاژهای پایه نیکل به عنوان موادی استراتژیک، جایگاهی ویژه از نظر اهمیت و کاربرد را به خود اختصاص داده‌اند. مونل یک آلیاژ پایه نیکل حاوی حدود ۳۳ درصد وزنی مس است که در گستره وسیعی از کاربردها اعم از صنایع شیمیایی، پتروشیمیایی، هسته‌ای، نیروگاهی و دریایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مونل ۴۰۰، مونل K500 و مونل R-405 از جمله گریدهای صنعتی این آلیاژ محسوب می‌شوند. مقاومت به خوردگی عالی، خواص مکانیکی قابل قبول، مقاومت به حرارت و اکسیداسیون و استحکام خزشی مطلوب از جمله پیش‌نیازهای کارکردی برای این آلیاژ شناخته می‌شوند [۳-۱]. اگرچه آلیاژهای مونل مقاومت به خوردگی مطلوبی در محیط‌های اسیدی و دریایی از خود نشان می‌دهند، اما در محیط‌های آلوده به کلراید به شدت مورد حمله موضعی کلرایدی قرار می‌گیرند که همین امر نیاز به مهندسی سطح این آلیاژ را دو چندان می‌کند [۴]. تاکنون روش‌های مهندسی سطح نظیر بوردهی [۵]، نیتروژن-دهی [۶] و کربن‌دهی [۷] برای بهبود عملکرد سطحی و خوردگی آلیاژهای مونل پیشنهاد شده‌اند. تمام این روش‌ها در زمره راه‌کارهای مهندسی سطح که با تغییر ترکیب شیمیایی سطح همراه هستند، قرار می‌گیرند. در سالیان اخیر روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی که صرفاً با تغییر ریزساختار سطح (به طور خاص، ریزدانه‌گی) منجر به بهبود خواص سطحی و مقاومت به خوردگی می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از جمله روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید سطحی، می‌توان به ساچمه‌پاشی پرنرژی [۸]، سایش اصطکاکی [۹]، ساچمه‌پاشی اولتراسونیک [۱۰]، سنگ‌زنی مکانیکی سطح [۱۱] و لیزرپیننگ [۱۲] اشاره کرد. در این میان، روش ساچمه‌پاشی پرنرژی به دلیل مزایای قابل توجه آن به شدت در صنعت مورد استفاده قرار گرفته و توجه محققین زیادی را به خود جلب کرده است [۱۳، ۱۴]. این روش یک عملیات مکانیکی سطحی است که در آن گوی‌های

شماره ۶۰۰ قرار گرفتند. بدینسان، با ایجاد زبری مشابه روی هر دو نمونه میکروساچمه‌پاشی شده و آنیل شده، اثرات احتمالی ناشی از زبری کمینه شد. جهت بررسی فازهای موجود در لایه‌های سطحی نمونه‌ها، آنالیز GI-XRD بر سطح نمونه‌های آنیل انحلالی و میکروساچمه‌پاشی شده انجام شد. برای این منظور زاویه سطحی  $2\theta$  با تابش  $\text{Cu } K\alpha$  استفاده شد. همچنین متوسط اندازه کریستالیت با استفاده از رابطه ۱ یعنی معادله ویلیامسون-هال<sup>۲</sup> [۲۰] تعیین شد.

$$\beta_r \cos \theta = \left( \frac{k\lambda}{D} \right) + \mu \sin \theta \quad (1)$$

$$\beta_r = \sqrt{\beta_i^2 - \beta_0^2} \quad (2)$$

در رابطه (۱)،  $D$  اندازه کریستالیت،  $k$  فاکتور شرر که معمولاً  $0.9$  در نظر گرفته می‌شود،  $\mu$  معرف کرنش،  $\lambda$  و  $\theta$  به ترتیب طول موج پرتو ایکس و زاویه براگ هستند.  $\beta_r$  که مربوط به پهن شدن پیک پراش در نتیجه فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراثرژی است برابر است با رابطه (۲) که در آن  $\beta_0$  و  $\beta_i$  به ترتیب برابر با عرض پیک در نصف ارتفاع<sup>۳</sup> آن (FWHM) برای نمونه‌های میکروساچمه‌پاشی شده و آنیل انحلالی هستند. آزمون میکروسختی نیز در مقاطع عرضی نمونه‌ها بعد از عملیات میکروساچمه‌پاشی پراثرژی انجام شد. افزون بر این، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM, MiraTescan 3) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (Tecnai G2) نیز جهت مشخصه‌یابی سطح میکروساچمه‌پاشی شده و نمونه آنیل انحلالی به کار گرفته شد. آماده‌سازی نمونه‌های TEM با روشی که در منبع [۱۹] آمده است، انجام شد. در پایان، رفتار خوردگی سطوح کار شده و آنیل در محلول اسید کلریدریک (HCl, Merck) ۱ مولار با استفاده از آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

اساس طیف‌سنجی نشر نوری (Solaris CCD Plus-Spectro) به دست آمده است. در ابتدا برای حذف تنش‌های پسماند موجود و همگن‌سازی ترکیب شیمیایی، این آلیاژ در دمای  $500^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تحت عملیات آنیل انحلالی قرار گرفت و سپس در آب کوئچ شد [۱۸]. سطح این نمونه‌ها طی سنباده‌زنی (از شماره ۳۲۰ تا ۲۰۰۰) و پولیش با خمیر الماسه  $0.5 \mu\text{m}$  در حضور مقدار کافی از روانکار، صیقلی شد. به منظور بررسی ریزساختار اولیه حالت آنیل، نمونه‌ها توسط محلولی شامل  $25 \text{ ml}$  آب یون‌زدوده،  $2.5 \text{ g}$   $\text{FeCl}_3$ ،  $10 \text{ ml}$  الکل صنعتی شده،  $25 \text{ ml}$  اسید کلریدریک (۳۷٪)،  $10 \text{ ml}$  الکل صنعتی (۹۸٪) اچ شدند. در ادامه، نمونه‌های مکعبی به ابعاد  $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}$  با استفاده از روش ماشین‌کاری با تخلیه الکتریکی (وایرکات) از این آلیاژ تهیه شدند.

پس از این مرحله، یک سری از نمونه‌های آنیل شده، تحت عملیات میکروساچمه‌پاشی پراثرژی قرار گرفتند که شماتیک فرآیند در شکل ۱ نشان داده شده است. برای این منظور ساچمه‌های استاندارد سرامیکی ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) با سختی متوسط HRC  $65 >$  و قطر متوسط  $50 \mu\text{m}$  تحت حضور جریان هوای فشرده با سطح نمونه‌ها برخورد کردند. زاویه برخورد ساچمه‌ها با سطح و فاصله نازل تا سطح به ترتیب برابر با  $90^\circ$  و  $400 \text{ mm}$  در نظر گرفته شدند. قطر نازل  $30 \text{ mm}$  بوده و فلوی جرمی ساچمه‌ها در حدود  $8 \text{ kg/min}$  برآورد شد و فشار هوا نیز حدود  $0.3 \text{ MPa}$  بود. فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراثرژی با پایش سطحی<sup>۱</sup>  $1.000\%$  در نظر گرفته شد [۱۹]. به منظور ایجاد سطحی زیر از نمونه‌های آنیل شده با زبری مشابه با نمونه‌های میکروساچمه‌پاشی شده، نمونه‌های آنیل نیز قبل از هر گونه بررسی ریزساختاری و خوردگی، در جهات تصادفی تحت سنباده‌زنی با سنباده

۲. Williamson-Hall

۳. Full Width at Half Maximum (FWHM)

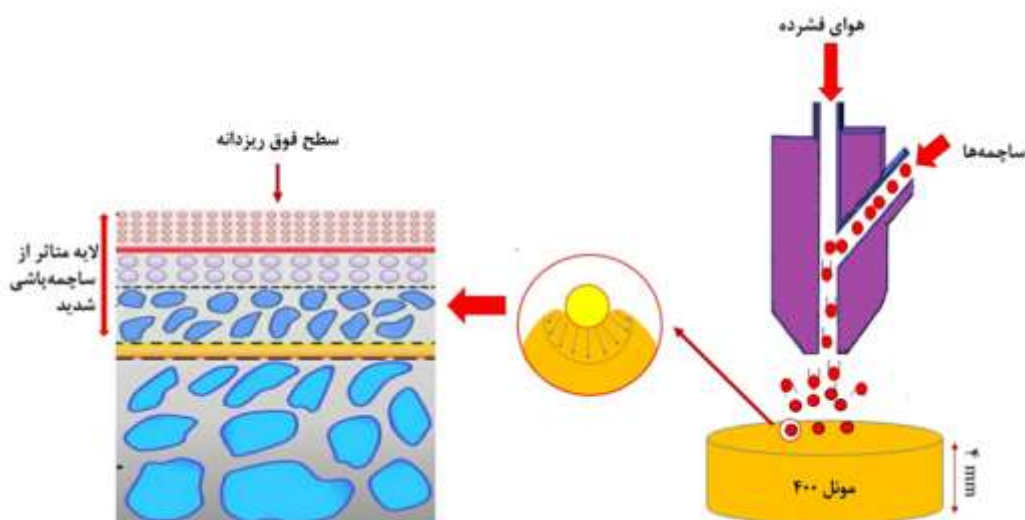
۱. Surface Coverage

الکتروشیمیایی، آلیاژ مونل ۴۰۰ در دو حالت آنیل انحلالی و میکروساچمه‌پاشی شده به عنوان الکتروود کاری، الکتروود Ag/AgCl به عنوان الکتروود مرجع و الکتروود پلاتین نیز به عنوان الکتروود کمکی انتخاب شدند. آزمون‌های الکتروشیمیایی در دمای اتاق و اتمسفر هوای آزاد انجام شدند. این آزمون‌ها حداقل سه بار برای حصول داده‌های تجدیدپذیر تکرار شدند.

چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) با دستگاه پتانسیواستات PalmSens4 بررسی شد. پتانسیل مدار باز برای ۱۸۰۰ ثانیه تا رسیدن به مقدار پایدار ثبت شد. آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای نیز با نرخ ۱ mV/s در بازه ۲۵۰ mV- نسبت به پتانسیل مدار باز تا مقدار مطلق ۱۰۰۰ mV+ دنبال شد. این آزمون با روبش پتانسیل در جهت کاتدی تا رسیدن به تقاطع با شاخه آندی اولیه ادامه یافت. آزمون EIS در پتانسیل مدار باز و در دامنه ولتاژ AC برابر با ۲۰ mV انجام شد. به منظور تحلیل کمی نتایج این آزمون از نرم‌افزار ZView استفاده شد. در آزمون‌های

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ مونل ۴۰۰ مورد استفاده در این بررسی (درصد وزنی)

Ni	Cu	Fe	Mn	Si	C	S	P
۶۸/۵۴	۲۹/۷۰	۰/۸۵	۰/۶۴	۰/۱۵	۰/۱۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳



شکل ۱. طرح‌واره فرآیند میکروساچمه‌پاشی پرنانژی.

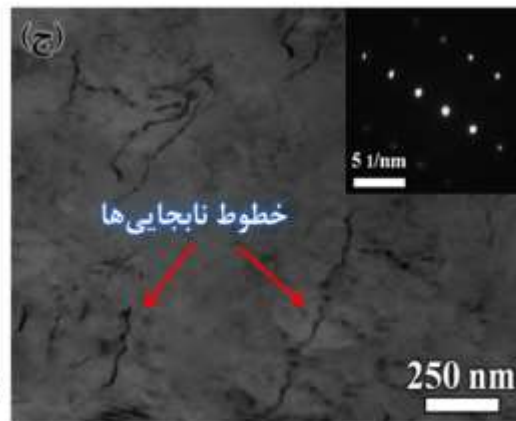
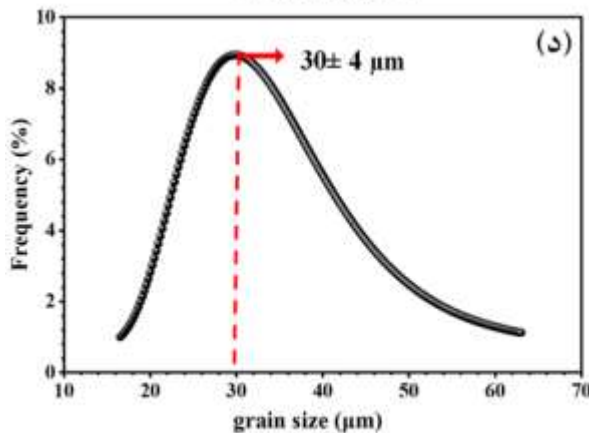
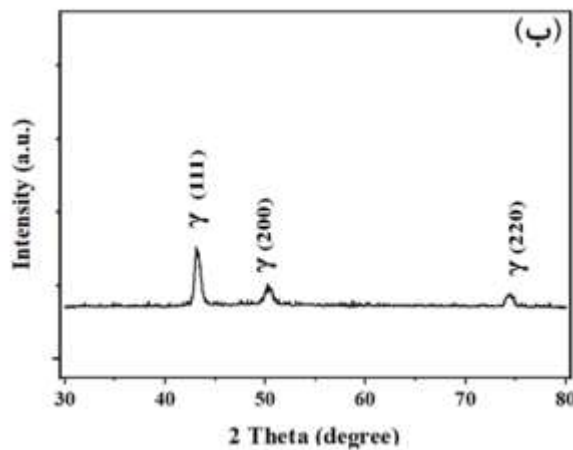
۴۰۰، متشکل از دانه‌های هم‌محوری است که در سرتاسر ساختار توزیع شده‌اند. با توجه به این که هر دو عنصر اصلی تشکیل دهنده این آلیاژ (نیکل و مس) دارای ساختار FCC هستند و حلالیت آن‌ها نیز در یک دیگر به صورت کامل است، می‌توان ادعا نمود که ریزساختار این آلیاژ شامل فاز

## نتایج و بحث

شکل ۲-الف نتایج میکروسکوپی نوری از ریزساختار آلیاژ مونل ۴۰۰، پس از عملیات آنیل انحلالی را نشان می‌دهد. همان گونه که از این شکل برمی‌آید، ریزساختار آلیاژ مونل

ناجایی‌ها در آن مشخص است. الگوی پراش الکترونی (SAED) در این حالت، به صورت نقاطی منظم حول نقطه مرکزی هستند که این نشان‌دهنده یک بلور کامل FCC است. شکل ۲-د نیز متوسط اندازه دانه‌ها را نشان می‌دهد که بر اساس خروجی نرم‌افزار ImageJ، این مقدار برابر با  $30 \pm 4 \mu\text{m}$  است.

زمینه  $\gamma$  (محلول جامد نیکل) است. از طرفی، نتایج حاصل از آزمون GI-XRD در شکل ۲-ب نیز حضور فاز گاما را تایید می‌کنند و بر اساس استاندارد ASTM B975، مونل ۴۰۰ دارای صفحات پراش (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) است. شکل ۲-ج تصویر TEM از فوقانی‌ترین سطح نمونه مونل ۴۰۰ آنیل انحلالی را نشان می‌دهد که چگالی بسیار پایین خطوط



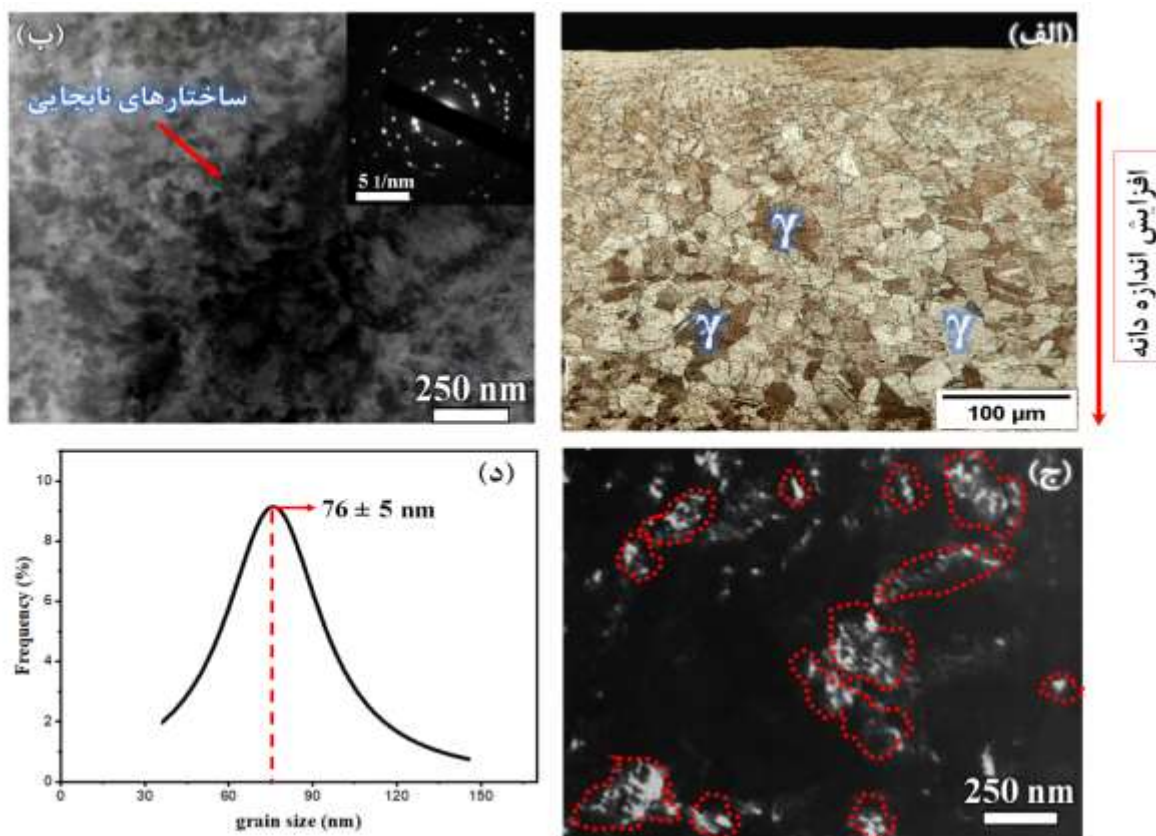
شکل ۱. مشخصه‌های ریزساختاری نمونه مونل ۴۰۰ در حالت آنیل انحلالی: (الف) تصویر متالوگرافی، (ب) الگوی پراش پرتو ایکس سطحی، (ج) تصویر TEM میدان روشن و الگوی SAED متناظر با آن و (د) منحنی توزیع اندازه دانه متناظر با تصویر الف.

اندازه دانه در سطح فوقانی و افزایش تدریجی این پارامتر از سطح تا لایه‌های زیرسطحی تا رسیدن به اندازه دانه حالت آنیل (قبل از میکروساچمه‌پاشی پراورژی) را نشان می‌دهد

مشخصه‌های ریزساختاری نمونه مونل ۴۰۰ پس از فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراورژی در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج میکروسکوپی نوری مقطع این آلیاژ به وضوح کاهش

ریزساختار سطح مشاهده می‌شود. این موضوع، در الگوی SAED متناظر که تشکیل شبه‌حلقه‌ها را نشان می‌دهد نیز آشکار است. بر اساس تصویر TEM میدان تیره در شکل ۳-ج، دانه‌ها (مراکز پراش) به صورت روشن مشاهده می‌شوند. توزیع اندازه دانه با تحلیل تصاویر میدان تیره در نرم‌افزار ImageJ به دست آمده و متوسط اندازه دانه  $76 \pm 5$  nm محاسبه شد (شکل ۳-د).

(شکل ۳-الف). نمونه تصاویر TEM میدان روشن و میدان تیره نیز به ترتیب در شکل ۳-ب و ۳-ج نشان داده شده‌اند. مطابق شکل ۳-ب، تنش وارده به سطح در اثر فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراثرژی با پایش سطحی  $1000$ ٪، سبب پدیدار شدن کسر قابل توجهی از نابجایی‌ها در سطح و بروز ساختارهای مختلف نابجایی‌ها اعم از دیواره‌ها و جنگل‌های نابجایی‌ها می‌شود و هم چنین ساختار نانوبلورین در



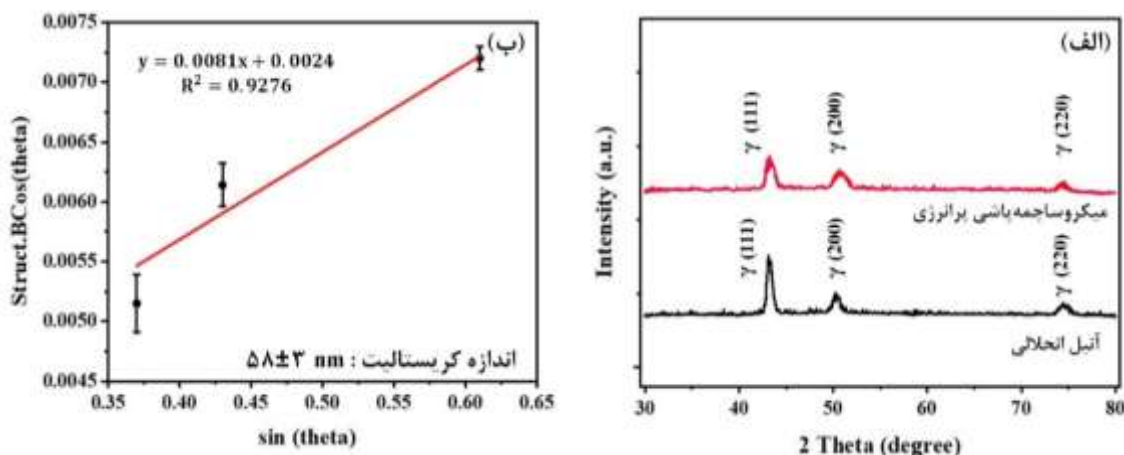
شکل ۳. (الف) تصویر میکروسکوپی نوری از سطح مقطع نمونه مونل ۴۰۰ پس از میکروساچمه‌پاشی پراثرژی، (ب) تصویر TEM میدان روشن و الگوی SAED متناظر با آن، (ج) تصویر TEM میدان تیره و (د) منحنی توزیع اندازه دانه پس از فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراثرژی.

شده‌اند. پهن شدن قابل توجه پیک گاما ( $\gamma$ ) در الگوی پراش نمونه میکروساچمه‌پاشی شده مشهود است. بر اساس رابطه

الگوهای پراش پرتو ایکس سطحی نمونه‌های مونل ۴۰۰ آنیل انحلالی و میکروساچمه‌پاشی شده در شکل ۴-الف نشان داده

مرزدانه‌ای بسیار کم را دارد. این در حالی است که در محاسبه اندازه دانه از طریق تصاویر TEM اندازه متوسط دانه‌ها مربوط به مرزهای با عدم انطباق بزرگتر است [۲۱]. از این رو، اندازه دانه محاسبه شده از روش ویلیامسون-هال کوچکتر از روش TEM است.

(۱)، این پهن شدن را می‌توان به ریزدانه شدن و افزایش میکروکرنش در لایه‌های سطحی نسبت داد. شکل ۴-ب نتیجه تحلیل ویلیامسون-هال برای سطح فوقانی نمونه میکروساجمه‌پاشی شده است که اندازه کریستالیت سطحی در این نمونه حدود  $58 \pm 3$  nm برآورد شد. به طور کلی GI-XRD قابلیت تشخیص اندازه کریستالیت‌هایی با عدم انطباق



شکل ۴. (الف) الگوی پراش پرتو ایکس سطحی برای نمونه مونل ۴۰۰ آنیل انحلالی و میکروساجمه‌پاشی شده و (ب) آنالیز ویلیامسون-هال از سطح نمونه میکروساجمه‌پاشی شده.

همان‌طور که از نمودار تغییرات میکروسختی نمونه آنیل انحلالی و نمونه میکروساجمه‌پاشی شده از سطح کار شده تا عمق (شکل ۴-الف) برمی‌آید، سطح فوقانی بیشترین مقدار سختی را به خود اختصاص داده است. با حرکت به سمت لایه‌های زیرین این پارامتر به تدریج کاهش یافته و در نهایت به سختی زمینه می‌رسد. هر نقطه در نمودار با انجام حداقل سه بار اندازه‌گیری به صورت میانگین گزارش شده و عدم قطعیت میانگین با سطح اطمینان ۹۵٪ به دست آمده است. سختی متوسط مونل ۴۰۰ در ابتدا HV ۱۳۲ بوده که پس از

عملیات میکروساجمه‌پاشی پراثری به حدود HV ۲۰۰ افزایش می‌یابد. ضخامت ناحیه متأثر از فرآیند میکروساجمه‌پاشی پراثری در محدوده ۱۷۰-۱۴۰ μm است که در شکل ۵ نیز نشان داده شده است. همان‌گونه که در تصاویر SEM نیز قابل مشاهده است، مرز جدایش مشخصی بین ناحیه سطح تغییر شکل یافته و زمینه آلیاژ وجود دارد که هم‌سو با یک تفاوت قابل توجه در ریزساختار بالا و پایین مرز است.

جدول ۲ پارامترهای زبری دو نمونه آنیل انحلالی میکروساچمه‌پاشی شده را ارائه می‌کند:  $R_a$  (زبری متوسط، میانگین عددی از مقادیر اندازه گیری شده)،  $R_t$  (زبری کل، فاصله مرتفع‌ترین قله تا عمیق‌ترین دره) و  $R_z$  (میانگین عمق زبری). همان گونه که از داده‌های این جدول برمی‌آید، هر دو نمونه مقادیر تقریباً مشابهی را نشان می‌دهند. در واقع، شرایط زبری سطح آنیل به گونه‌ای انتخاب شد که اثر زبری ناشی از فرآیند میکروساچمه‌پاشی پراثرتری در هر دو حالت تقریباً یکسان باشد تا رفتار خوردگی دو نمونه صرفاً با متغیر اندازه دانه در دو حالت آنیل انحلالی و میکروساچمه‌پاشی ارزیابی شود.

جدول ۲. پارامترهای زبری دو نمونه آنیل انحلالی و میکروساچمه‌پاشی شده (بر حسب میکرومتر)

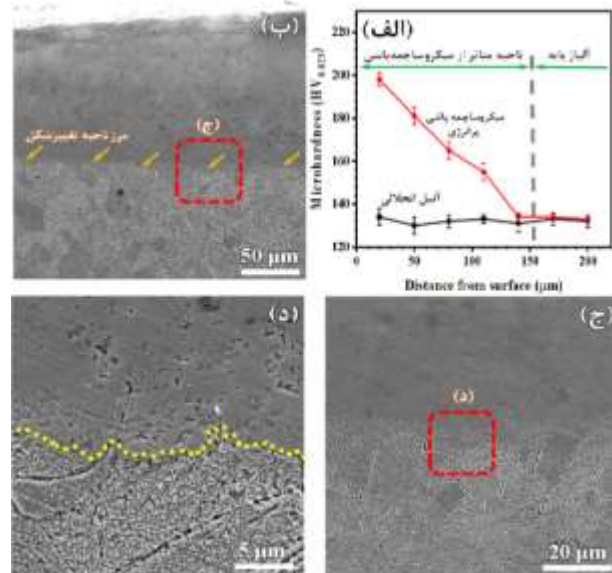
نمونه	$R_a$	$R_t$	$R_z$
آنیل انحلالی	$3/6 \pm 0/5$	$27/5 \pm 1/5$	$18/1 \pm 1/7$
میکروساچمه‌پاشی شده	$4/5 \pm 0/6$	$34/2 \pm 1/8$	$23/1 \pm 2/2$

منحنی تغییرات پتانسیل مدار باز برای نمونه‌های آنیل انحلالی و میکروساچمه‌پاشی شده در محلول ۱ مولار HCl در شکل ۶-الف نشان داده شده است. نتایج حاکی از آن هستند که در هر دو نمونه، با شروع غوطه‌وری، روند تغییرات پتانسیل به صورت حرکت در جهت پتانسیل‌های کاتدی‌تر است. با این حال، نمونه میکروساچمه‌پاشی شده شیب تغییرات شدیدتری را از خود نشان می‌دهد که این موضوع را می‌توان به رفتار فعال‌تر این نمونه در نتیجه حضور چگالی بالاتری از عیوب بلوری در سطح آن نسبت داد. با رسیدن به زمان‌های حدود ۲۴۰ ثانیه در نمونه میکروساچمه‌پاشی شده و حدود ۳۶۰ ثانیه در نمونه آنیل محلولی روند تغییرات پتانسیل تغییر کرده و این موضوع با حرکت به سمت پتانسیل‌های آنودی دنبال می‌شود که این تغییرات در پتانسیل را می‌توان به تشکیل فیلم

علت افزایش میکروسختی در لایه‌های سطحی را می‌توان بر اساس ترکیب روابط هال-پیچ و تیلور<sup>[۲۲]</sup> (رابطه ۳) توجیه نمود.

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} + \alpha G b \rho b^{1/2} \quad (3)$$

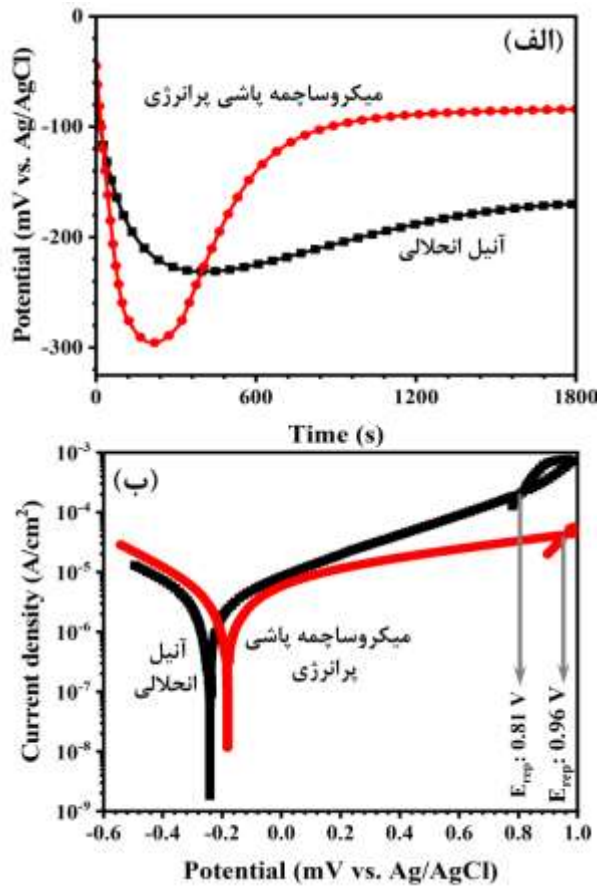
که در آن،  $\sigma_y$  استحکام تسلیم،  $\sigma_0$  تنش اصطکاکی،  $K$  ثابت هال-پیچ،  $d$  اندازه دانه،  $\alpha$  ثابت هندسی (۰/۲ - ۰/۱)،  $G$  مدول برشی،  $b$  بردار برگرز و  $\rho$  چگالی نابجایی‌ها است. با کاهش اندازه دانه و افزایش چگالی مرزخانه‌ها، سدهای موجود بر سر راه نابجایی‌های فعال افزایش یافته و از این طریق لغزش آن‌ها با موانع بزرگتری مواجه می‌گردد. از جمله پیامدهای این موضوع، افزایش سختی و استحکام است.



شکل ۵. الف) نمودار تغییرات میکروسختی در مقطع عرضی نمونه منول ۴۰۰ میکروساچمه‌پاشی شده و (ب)، (ج) و (د) تصویر SEM متناظر با آن در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت.



جوانه زنی فاز ثانویه (نظیر اکسیدها و هیدروکسیدهایی که در باعث روینگی می‌شوند) هستند؛ واقعیتی که با افزایش چگالی جریان خوردگی اولیه و کاهش چگالی جریان روینگی در ادامه پلاریزاسیون همراه هستند.



شکل ۲. (الف) منحنی تغییرات پتانسیل مدار باز و (ب) منحنی پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای برای دو نمونه آنیل انحلالی و میکروساجمه‌پاشی شده

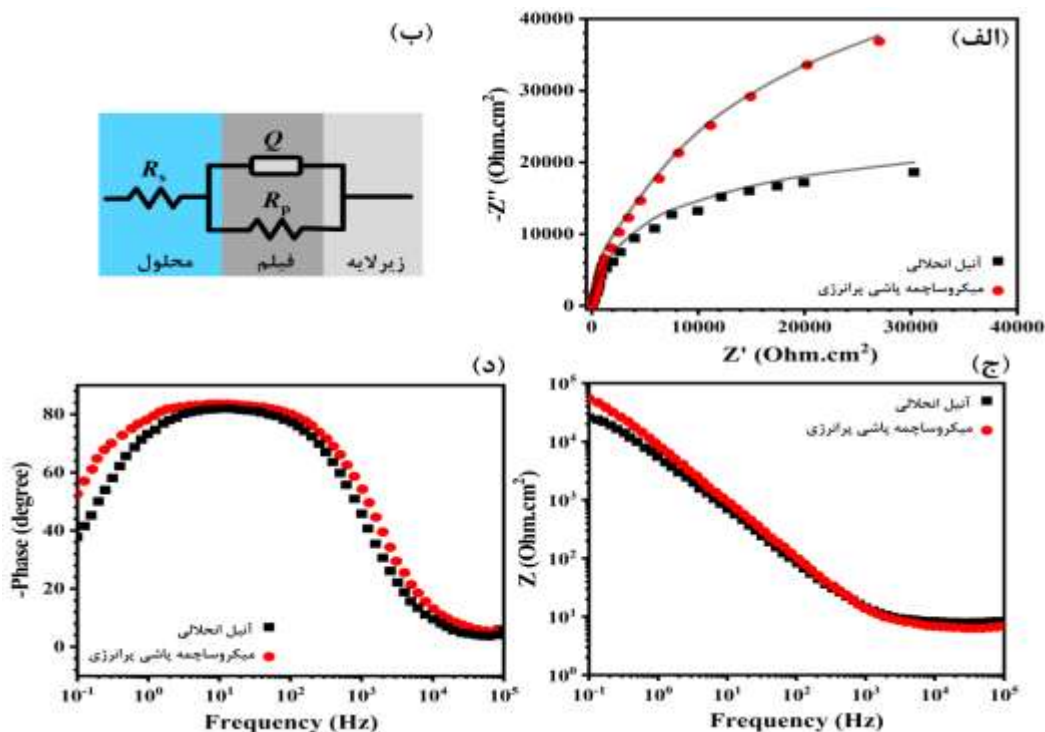
روی سطح نمونه‌ها نسبت داد [۲۳]. بعد از گذشت حدود ۱۰۸۰ ثانیه در هر دو نمونه پتانسیل به صورت پایدارتری تغییر می‌کند که این موضوع می‌تواند به دلیل تشکیل فیلم یکپارچه روی سطح نمونه‌ها باشد. بر اساس داده‌های کمی حاصل از این آزمون مقدار پتانسیل مدار باز پس از ۱۸۰۰ ثانیه در نمونه میکروساجمه‌پاشی شده  $mV$  vs.  $Ag/AgCl$  -۸۰ و در نمونه آنیل محلولی  $mV$  vs.  $Ag/AgCl$  -۱۸۰ است؛ به عبارت دیگر، نمونه میکروساجمه‌پاشی شده رفتار نجیب‌تری از خود نشان می‌دهد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چرخه‌ای برای دو نمونه آنیل محلولی و میکروساجمه‌پاشی شده نیز در شکل ۶-ب نشان داده شده است. چرخه برگشت پتانسیل در این آزمون می‌تواند مبین میزان مقاومت در برابر خوردگی موضعی باشد. افزون بر این، جدول ۳ نیز داده‌های متناظر با شکل ۶-ب را ارائه می‌کند. مقادیر چگالی جریان خوردگی ( $i_{corr}$ ) و پتانسیل خوردگی ( $E_{corr}$ ) از روش برونیابی تافل [۲۴] به دست آمده‌اند. اگرچه هر دو نمونه رفتارهای نسبتاً یکسانی در شاخه کاتدی نشان می‌دهند اما در شاخه آندی رفتار کاملاً متفاوتی بروز می‌دهند. آن‌چنان که از این شکل و جدول ۳ برمی‌آید، نمونه میکروساجمه‌پاشی شده در مقایسه با نمونه آنیل محلولی چگالی جریان خوردگی بالاتری دارد و این به آن معنا است که حضور فزاینده مسیره‌های پرانرژی (عیوب بلوری) در سطح نمونه کار شده باعث افزایش چگالی جریان خوردگی اولیه در این نمونه شده است. با این حال، این سرعت اولیه بالاتر به بهای تشکیل یک فیلم روین با حفاظت بیشتر ( $i_p$ ): چگالی جریان روینگی کمتر) خواهد بود. رفتار مشابهی در خصوص فولادهای زنگ‌نزن نیز توسط برخی از محققین مشاهده شده است [۲۵]. از جمله دلایلی که برای این مهم ذکر شده است، افزایش سهم عناصر روین‌کننده در فیلم سطحی حاصل از واکنش‌های خوردگی و افزایش مکان‌های

جدول ۳. پارامترهای خوردگی مستخرج از شکل ۶-ب

نمونه	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_{corr}$ (mVAg/AgCl)	$E_{rep}$ (mVAg/AgCl)
آنیل انحلالی	۲/۵	-۲۴۳	۸۱۲
میکروساچمه-پاشی شده	۷/۷	-۱۹۱	۹۶۳

شکل ۷ نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی را برای نمونه‌های آنیل انحلالی و میکروساچمه‌پاشی شده را نشان می‌دهد. این نتایج در سه قالب رایج منحنی‌های نایکوئیست (شکل ۷-الف)، اندازه بُد (شکل ۷-ج) و بُد فاز (شکل ۷-د) ارائه شده‌اند. منحنی‌های نایکوئیست برای هر دو نمونه یک حلقه و منحنی‌های بد فاز نیز یک پیک را نشان می‌دهند؛ این به آن معنا است که واکنش‌های خوردگی تک ثابت زمانه هستند. بیشتر بودن شعاع حلقه‌های نایکوئیست، مقدار امپدانس در فرکانس ۰/۱ Hz و پهن‌تر بودن منحنی فاز در فرکانس‌های میانی (۱-۱۰۰۰ Hz) برای نمونه میکروساچمه‌پاشی شده مبین بالاتر بودن مقاومت به خوردگی این نمونه در محلول ۱ مولار HCl است.

نکته دیگری که توجه به آن ضرورت دارد، مقادیر  $E_{rep}$  (پتانسیل بازرویینگی) در روبش معکوس پتانسیل در شاخه آندی هستند. بر اساس منابع [۲۶]، افزایش این پارامتر به سمت مقادیر آندی‌تر، هم‌سو با افزایش مقاومت در برابر خوردگی موضعی است. با توجه به این که این پارامتر برای نمونه میکروساچمه‌پاشی شده حدود ۱۵۰ mV vs. Ag/AgCl مثبت‌تر است، می‌توان ادعا نمود که مقاومت این نمونه در برابر حمله خوردگی موضعی نیز بیشتر است.



شکل ۷. نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های مختلف. (الف) دیاگرام‌های نایکوئیست، (ب) مدار معادل متناظر برای برازش داده‌ها، (ج) منحنی‌های اندازه بُد و (د) نمودارهای بُد فاز.

فرآیند میکروساچمه پاشی پراورزی سطحی با پایش ۱۰۰۰٪ بر سطح آلیاژ مونل ۴۰۰ انجام شد. ریزساختار و رفتار خوردگی نمونه‌های میکروساچمه پاشی شده و آنیل انحلالی در شرایط زبری یکسان به صورت مقایسه مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

(الف) این فرآیند سبب کاهش اندازه دانه سطحی تا گستره  $76 \pm 5 \text{ nm}$  و افزایش چگالی ساختارهای نابجایی‌ها می‌شود.

(ب) این فرآیند باعث افزایش قابل توجه میکروسختی در لایه سطحی از مقدار متوسط  $135 \text{ HV}$  تا حدود  $200 \text{ HV}$  می‌شود. افزون بر این، ضخامت لایه سطحی کار شده حدود  $150 \mu\text{m}$  برآورد شد.

(ج) ریزساختار متمایزی در تصاویر سطح مقطعی از لایه سطحی کار شده و نواحی زیرین این لایه در نمونه میکروساچمه پاشی شده مشاهده شد.

(د) چگالی جریان خوردگی اولیه برای نمونه آنیل انحلالی و میکروساچمه پاشی شده به ترتیب برابر با  $2/5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  و  $7/7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  برآورد شد. افزایش چگالی جریان خوردگی در نمونه دوم، به بهای تشکیل فیلم رویینی با چگالی جریان رویینگی کمتر است.

(ه) بر اساس داده‌های داده‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مقاومت پلاریزاسیون فیلم رویین در نمونه آنیل انحلالی و میکروساچمه پاشی شده به ترتیب برابر با  $26/5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  و  $61/1 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$  به دست آمد.

به منظور تحلیل کمی داده‌های این آزمون، نتایج حاصله با به کارگیری مدار معادل نشان داده شده در شکل ۷-ب برآزش و داده‌های به دست آمده نیز در جدول ۴ ارائه شدند. در این مدار،  $R_p$  و  $R_s$  به ترتیب مقاومت محلول و مقاومت پلاریزاسیون هستند. در حقیقت،  $R_p$  مقاومت فیلم سطحی در برابر انحلال است. این پارامتر نه تنها شامل مقاومت انتقال بار است بلکه مقاومت تک‌لایه‌های سطحی موجود در فصل مشترک آلیاژ/محلول را نیز در برمی‌گیرد [۲۷]. افزون بر این،  $Q$  نیز عنصر فاز ثابت است که ویژگی‌های خازنی یک فصل مشترک غیرایده‌آل را مدل می‌کند. این پارامتر از دو بخش  $Y_0$  و  $n$  تشکیل شده است که به ترتیب ادمیتانس عنصر فاز ثابت و پارامتر مربوط به میزان انحراف از یک خازن ایده‌آل هستند ( $n = 1$  یعنی خازن ایده‌آل است). مقدار  $R_p$  برای نمونه میکروساچمه پاشی شده بیش از دو برابر بزرگتر از نمونه آنیل انحلالی است که این موضوع به وضوح به معنای مقاومت بالاتر فیلم سطحی آن در برابر انحلال و خوردگی است. افزون بر آن، مقدار کمتر  $Y_0$  برای نمونه میکروساچمه پاشی شده نیز منعکس کننده عیوب بلوری کمتر برای فیلم سطحی موجود بر سطح این نمونه است. مدار معادل پیشنهادی در این بررسی در توافق با یافته‌های حاصل از اویانگ و همکاران [۲۷] است.

جدول ۴. پارامترهای خوردگی مستخرج از داده‌های طیف‌سنجی

امپدانس الکتروشیمیایی

$Q$		$R_p$ ( $\text{k}\Omega.\text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	نمونه
$n$	$Y_0$ ( $10^{-4}\text{S}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-n}$ )			
۰/۷۸	۶/۵	۲۶/۵	۱۱/۲	آنیل انحلالی
۰/۷۴	۰/۴۵	۶۱/۱	۱۲/۴	میکروساچمه-پاشی شده

نتیجه‌گیری

### مراجع

- [1] J.R. Davis, *Nickel, cobalt, and their alloys*, ASM international, 2000.
- [2] M. Nallusamy, M. Suriyaprakash, and K. Kiran, *Experimental investigations on mechanical properties and microstructure of TIG welded monel 400 alloys*, Materials Today Proceeding 62 (2022) 2261–2265.
- [3] L.E. Shoemaker, and G.D. Smith, *A century of monel metal: 1906–2006*, JOM. 58 (2006) 22–26.
- [4] S. Metals, *High-performance alloys for*

- the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe–Mn–C alloys*, Materials Science and Engineering A 387 (2004) 158-162.
- [16] C. Suryanarayana, *Structure and properties of nanocrystalline materials*, Bulletin of Materials Science 17 (1994) 307-346.
- [17] C. Suryanarayana, and C.C. Koch, *Nanocrystalline materials–Current research and future directions*, Hyperfine Interact. 130 (2000) 5–44.
- [18] A.R. Paul, M.C. Naik, and K.N.G. Kaimal, *Mass transport of Chromium and Nickel in Monel-400*, Journal of Nuclear Materials 58.2 (1975) 205-210 J.
- [19] S. Pour-Ali, A.-R. Kiani-Rashid, A. Babakhani, S. Virtanen, and M. Allieta, *Correlation between the surface coverage of severe shot peening and surface microstructural evolutions in AISI 321: A TEM, FE-SEM and GI-XRD study*, Surface and Coatings Technology 334 (2018) 461-470.
- [20] J.C. Villegas, and L.L. Shaw, *Nanocrystallization process and mechanism in a nickel alloy subjected to surface severe plastic deformation*, Acta Materialia 57.19 (2009) 5782-5795
- [21] M. Hassani, K.S. Cho, H.-J.L. Voigt, M. Guagliano, and C. Schuh, *Experimental assessment and simulation of surface nanocrystallization by severe shot peening*, Acta Materialia 97 (2015) 105-115.
- [22] C. Ye, A. Telang, A.S. Gill, S. Suslov, Y. Idell, K. Zwiack, J.M.K. Wiezorek, Z. Zhou, D. Qian, S.R. Mannava, and V.K. Vasudevan, *Gradient nanostructure and residual stresses induced by Ultrasonic Nano-crystal Surface Modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility*, Materials Science and Engineering: A 613 (2014) 274-288.
- [23] S. Pour-Ali, A. Kiani-rashid, A. Babakhani, and A. Davoodi, *Enhanced protective properties of epoxy/polyaniline-camphorsulfonate nanocomposite coating on an ultrafine-grained metallic surface*, Applied Surface Science 376 (2016) 121–132.
- [24] E. McCafferty, *Introduction to corrosion science*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [25] K.D. Ralston and N. Birbilis, *Effect of grain size on corrosion: a review*, Corrosion 66 (2010) 075005-075005.
- [26] E. Bettini, C. Leygraf, and J. Pan, *Nature of current increase for a CoCrMo alloy: resistance to aqueous corrosion*, SM Aqueous Corrosion Book 28 (2000) 68.
- [5] A.P. Krelling, F.S. Melo, E.A.S. Almeida, C.E. Da Costa, and J.C.G. Milan, *Microstructure and properties of borided Monel 400 alloy*, Materials Research Express. 6 (2019) 106410.
- [6] M.M. Ghorbani, R. Taherian, and M. Bozorg, *Investigation on physical and electrochemical properties of TiN-coated Monel alloy used for bipolar plates of proton exchange membrane fuel cell*, Materials Chemistry and Physics 238 (2019) 121916.
- [7] K. Jahns, A.S. Ulrich, C. Schlereth, L. Reiff, U. Krupp, and M.C. Galetz, *The Effect of Cu Content and Surface Finish on the Metal Dusting Resistance of Additively Manufactured NiCu Alloys*, Oxidation of Metals 96 (2021) 241-256.
- [8] J. Zheng, K. Li, Y. Zhang, K. Zhan, Z. Yang, B. Zhao, Z. Wang, and V. Ji, *Surface characteristic and corrosion resistance of different plasma-sprayed coatings (Zn, Al6061 and Zn/23Al) on S960 high strength steel with subsequent micro-shot peening*, Surface and Coatings Technology 451 (2022) 129046.
- [9] D.A. Hughes, and N. Hansen, *Graded Nanostructures Produced by Sliding and Exhibiting Universal Behavior*, Physical Review Letters 87.13 (2001) 135503.
- [10] Y. Chen, J. Du, S. Deng, L. Tian, and K. Hu, *Effect of ultrasonic shot peening duration on the microstructure and mechanical properties of CrMnFeCoNi high-entropy alloy*, Journal of Alloys and Compounds 934 (2023) 168023.
- [11] W.L. Li, N.R. Tao, and K. Lu, *Fabrication of a gradient nano-micro-structured surface layer on bulk copper by means of a surface mechanical grinding treatment*, Scripta Materialia 59.5 (2008) 546-549.
- [12] X. Zhang, M. Yang, C. Zhou, N. Fu, W. Huang, and Z. Wang, *A comprehensive review of fatigue behavior of laser shock peened metallic materials*, Theoretical and Applied Fracture Mechanics (2022) 103642.
- [13] B. Altan, *Severe plastic deformation: toward bulk production of nanostructured materials*, Nova Publishers, 2006.
- [14] M. Wen, G. Liu, J. Gu, W. Guan, and J. Lu, *Dislocation evolution in titanium during surface severe plastic deformation*, Applied Surface Science 255.12 (2009) 6097-6102
- [15] S. Allain, J.-P. Chateau, O. Bouaziz, S. Migot, and N. Guelton, *Correlations between*

- "transpassive" dissolution vs. water oxidation,*  
International Journal of Electrochemistry  
Science 8 (2013) 11791–11804.
- [27] M. Ouyang, J. Pan, F. Cai, C. Wang, H. Liu, J. Li, and X. Xiao, *Corrosion behaviour of super ferritic stainless steel 020Cr25MoCuNbTi in the waste phosphoric acid of a surface treatment process,* Corrosion Science 212 (2023) 110921.