

## بررسی افزودن متیونین بر خوردگی فولاد L316 تولیدشده به روش SLM در محیط اسیدسولفوریک

محمدحسین رضوانی، مهدی یگانه و سیدمحمد لاری بقال

دانشگاه شهید چمران اهواز، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۲/۱۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۱/۱/۲۹)

**چکیده** - در این پژوهش، افزودن بازدارنده آلی متیونین (به عنوان بازدارنده دوست دار محیط زیست) به محیط ۰/۱ مولار اسیدسولفوریک برای فولاد زنگ نزن آستنیتی L316 (ساخته شده به روش نوردی و روش چاپ سه بعدی)، باعث بهبود مقاومت به خوردگی شده است. برای بررسی این تأثیرات از آزمون‌های الکتروشیمیایی پتانسیل مدار باز و امپدانس و آزمون‌های ساختاری همچون میکروسکوپ نوری و الکترونی و طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس استفاده شد. مقاومت به خوردگی در حضور بازدارنده بیشتر از نمونه بدون بازدارنده بوده و بازده بازدارندگی متیونین تا ۶۴ درصد و مقاومت انتقال سطحی تا ۲/۷۷ برابر افزایش یافت. افزودن متیونین علاوه بر کاهش ناهمواری سطح، باعث کاهش تجمع حفرات سطحی شده است. مکانیزم جذب شیمیایی و فیزیکی بازدارنده (جذب سمت با بار منفی مولکول متیونین با نواحی آندی سطح فلز با بار مثبت) در همه نقاط سطح نمونه با بازدارنده، رخ داده است. همچنین میزان اکسیژن در حفرات کاهش یافته و توزیع گوگرد در سطح یکنواخت شده است. ضخامت لایه‌های اکسیدی روئین‌کننده در اثر افزودن بازدارنده، بیشتر از نمونه بدون بازدارنده محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: فولاد زنگ نزن L316، ذوب لیزری انتخابی، بازدارنده متیونین، خوردگی.

### فهرست علامت

ثابت تعادل جذب بر حسب « $M^{-1}$ »	$K_{ads}$	پتانسیل خوردگی بر حسب «میلی‌ولت»	$E_{Corr}$
غلظت مولی بازدارنده در توده محلول خورنده بر حسب «مول بر لیتر»	$C_{inh}^M$	چگالی جریان خوردگی بر حسب «میکروآمپر بر سانتی‌متر مربع»	$I_{Corr}$
جرم مولی بازدارنده بر حسب «گرم بر مول»	$MW_{inh}$	قسمت در میلیون	ppm
شیب خط لانگمویر	Intercept (b)	مقاومت محلول بر حسب «اهم در سانتی‌متر مربع»	$R_s$
ثابت عمومی گازها	R	مقاومت به انتقال در فیلم سطحی بر حسب «اهم در سانتی‌متر مربع»	$R_{trans}$

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.lari@scu.ac.ir

دمای ترمودینامیکی بر حسب «کلوین»	T	جزء فاز ثابت برای مقاومت به انتقال در فیلم سطحی بر حسب « $s^n \mu F cm^{-2}$ »	$CPE_{trans}$
انرژی آزاد جذب مولکول‌های بازدارنده بر حسب «ژول بر مول»	$\Delta G_{ads}^0$	مقاومت فیلم اکسیدی (لایه روئین) بر حسب «اهم در سانتی متر مربع»	$R_{ox}$
ضخامت لایه اکسیدی بر حسب «نانومتر»	$d_{XPS}$	جزء فاز ثابت برای مقاومت فیلم اکسیدی (لایه روئین) بر حسب « $s^n \mu F cm^{-2}$ »	$CPE_{EOX}$
چگالی اتمی عنصر فلزی و اکسید بر حسب «اتم بر سانتی متر مکعب»	$N_o$ و $N_m$	بازدارندگی از خوردگی بازدارنده بر اساس مقاومت نمونه بر حسب «درصد»	$IE_{EIS}$
مساحت زیر پیک عنصر و اکسید	$I_o$ و $I_m$	کسر پوشیده شده سطح به وسیله بازدارنده	$\theta_{EIS}$
زاویه برخاست الکترون بر حسب «درجه»	$\theta$	مقاومت نمونه با بازدارنده بر حسب «اهم در سانتی متر مربع»	$R_{CT}^{inh}$
اتلاف انرژی ناشی از مسیر آزاد مستقیم غیرکشسان برای عنصر و اکسید بر حسب «نانومتر»	$\lambda_o$ و $\lambda_m$	مقاومت نمونه شاهد (بدون بازدارنده)، بر حسب «اهم در سانتی متر مربع»	$R_{CT}^{ref}$

### ۱- مقدمه

بازدارنده‌ها را می‌توان بر اساس محیط عملکردشان مانند: محیط اتمسفری، الکترولیت اسیدی، خنثی و غیره طبقه‌بندی کرد. از طرفی باید ترکیبات انتخابی جهت استفاده به‌عنوان بازدارنده خوردگی را از لحاظ محیط‌زیست نیز مدنظر قرار داد. استفاده از بازدارنده‌های سبز با توجه به وفور منابع طبیعی، مقرون به‌صرفه است؛ همچنین این ترکیبات غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست هستند. در نتیجه به‌منظور پیشگیری از اثرات منفی ترکیبات آلی بر محیط‌زیست، استفاده از بازدارنده‌های سبز جایگاه ویژه‌ای پیدا کرده است [۱-۳]. همواره دو فرایند در واکنش بازدارنده روی سطح فلز رخ می‌دهد؛ نخست، انتقال بازدارنده به سطح فلزی و دوم، برهمکنش میان بازدارنده و سطح فلز است؛ این عملکرد بازدارنده، تا حدودی مشابه عملکرد مولکول‌های دارو در بدن انسان است. به‌طوری که در هر دو، مکانیزم عمل، شامل انتقال ذرات شیمیایی به محلی است که باید فعالیت در آنجا رخ دهد و واکنشی میان اجزای فعال با محل‌های مورد نظر انجام می‌شود [۴ و ۵].

تولید اسیدهای آمینه با خلوص بیش از ۹۹ درصد به دلیل غیرسمی و نسبتاً ارزان بودنشان آسان است. آمینواسیدهای طبیعی آمینواسیدهای آلفا هستند که حاوی گروه‌های کربوکسیل

و آمینو هستند که به اتم کربن پیوند دارند. این ترکیبات قادر به جذب در نواحی آندی فلز از طریق اتم نیتروژن هستند. جذب این ترکیبات در نواحی آندی ممکن است انحلال آندی فولاد زنگ‌نزن را کاهش دهد. بازدارندگی ترکیبات آلی به‌شدت به ساختار و خصوصیات شیمیایی لایه دوگانه تشکیل شده در سطح فلز بستگی دارد. به‌طور کلی، اسیدهای آمینه با زنجیره هیدروکربن طولانی‌تر، بازده بازدارندگی بیشتری نشان می‌دهند [۶]. کاهش نرخ خوردگی همراه با تغییر مثبت یا منفی در پتانسیل خوردگی با بررسی پتانسیل و چگالی جریان خوردگی ( $I_{Corr}$  و  $E_{Corr}$ ) در پژوهش‌های پیشین [۷] مشاهده شده است.

ذوب لیزری انتخابی<sup>۱</sup> یک روش ساخت افزایشی است که برای نمونه‌سازی سریع و ساخت اجزای مهندسی پیچیده به وجود آمده است. طراحی سه‌بعدی در روش ذوب لیزری انتخابی از اهمیت بالایی برخوردار است و قطعه در محدوده ضخامت‌های ۲۰ تا ۱۰۰ میکرومتر به چند برش نازک تقسیم می‌شود. سپس لایه‌های پی‌درپی پودرهای فلزی مربوط به یک بخش از مدل ساخته می‌شود. بین دو لایه پودر پی‌درپی، از یک پرتو لیزر برای اسکن روی لایه با توجه به داده‌های طراحی سه‌بعدی استفاده می‌شود، به‌طوری که پودرها به‌طور انتخابی در شرایط کنترل شده ذوب می‌شوند. بنابراین اجزای پیچیده از

جدول ۱- ترکیب ساختار فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۱۶L تولیدشده به روش چاپ سه‌بعدی حاصل از روش کوانتومتری.

نماد عنصر	Fe	C	Si	Cr	Ni	Mo	Mn	Cu	Al	S
درصد وزنی	Bal.	> ۰٫۰۱	۰٫۴۵	۱۷٫۱	۱۲٫۴	۲٫۸	۱٫۳۶	۰٫۰۳	۰٫۰۲	۰٫۰۱۱

که این قطعات تجربه می‌کنند، احتمال ایجاد رفتارهای متفاوت با آلیاژهای متداول را خواهند داشت. در این تحقیق رفتار جذب آمینواسید متیونین بر روی خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L توسط آزمون‌هایی نظیر میکروسکوپی الکترونی روبشی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو ایکس بررسی خواهد شد.

## ۲- مواد و روش تحقیق

برای تولید نمونه ساخت افزایشی از دستگاه مدل M100P شرکت نورا لایه نگار و از پودر (اتمیزه شده گازی) فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L، با حداکثر اندازه ذرات ۶۵ میکرومتر استفاده شده است. پرتوی لیزر فیبری با طول‌موج ۱۰۶۰ نانومتر و قدرت ۳۰۰ وات با فاصله دریچه<sup>۳</sup> (فاصله بین خطوط اسکن مجاور) ۱۰۰ میکرومتر برای ذوب پودرهای فولاد زنگ‌نزن استفاده و ضخامت هر لایه ذوب شده حدود ۳۰ میکرومتر و زاویه لایه‌ها با هم ۶۷ درجه تنظیم شد؛ سایر متغیرهای بهینه شده توسط سازنده سیستم توصیه شده است. فرایند ذوب انتخابی لیزر در محفظه‌ای با اتمسفر گاز آرگون با خلوص بالا انجام و این الگوی چاپ شطرنجی ۷۰ بار برای ساخت مکعب‌ها تکرار شد. در نهایت، نمونه‌های فولادی زنگ‌نزن ۳۱۶L با اندازه ۲۵×۲۰ و ضخامت ۲ میلی‌متر ساخته شد. جدول (۱) آنالیز ساختاری آن را نشان می‌دهند.

### ۲-۱- آماده‌سازی نمونه‌ها

از ورق‌های تهیه‌شده، نمونه‌هایی به ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر (با ضخامت ۲ میلی‌متر) توسط ماشین تخلیه الکتریکی<sup>۴</sup> برش داده شدند؛ پس از اتصال یک سیم مسی، این نمونه‌ها توسط مانت سرد پوشیده شده و تنها یک سطح یک سانتی‌متر مربعی در

طریق ترکیب تشکیل لایه و ذوب لیزر لایه به لایه ساخته می‌شود [۸-۱۰].

تاکنون، تأثیر متغیرهای چاپ بر ریزساختار قطعات ساخته شده با ذوب لیزری انتخابی به‌ویژه تخلخل، ترک و زبری سطح، به‌طور گسترده‌ای بررسی شده است. در ذوب لیزری انتخابی، اجزاء توسط یک فرایند لایه به لایه از طریق همجوشی انتخابی<sup>۲</sup> و تلفیق پودر فلز با استفاده از لیزر با انرژی زیاد تولید می‌شود. ممتاز و همکاران [۱۱] و سایجس و همکاران [۱۲] نشان دادند که فرایند ذوب لیزری انتخابی دارای مزایای زیادی از جمله یکپارچه‌سازی بدون استفاده از قالب، انعطاف‌پذیری زیاد فرایند، ساخت قطعات با درجه آزادی زیاد و کاربرد در طیف گسترده‌ای از مواد است. ژانگ و همکاران [۱۳] گزارش دادند که پرتوی لیزر پرنرژی که روی پودر فلز متمرکز شده است، می‌تواند دارای توان تا ۱۰۱۰ وات در سانتی‌متر مربع باشد. گو و همکاران [۱۴] گزارش دادند که پودر فلز هنگام تمرکز پرتوی لیزر پرنرژی، با سرعت بسیار زیاد خنک می‌شود. این ویژگی‌ها دارای پتانسیل زیادی برای تولید ریزساختارهای بسیار ظریف با خواص متالورژیکی فوق‌العاده و منحصر به فرد هستند. کروس و همکاران [۱۵] نشان دادند که فعل و انفعال بین پرتوی لیزر و لایه پودر شامل تعدادی از پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی پیچیده مانند جذب انرژی، انتقال گرما و انتقال مایع و واکنش شیمیایی است. هاپکینسون و همکاران [۱۶] گزارش کردند که پذیرش فناوری ذوب لیزری انتخابی باعث کاهش هزینه‌های کلی تولید و ساخت ابزارها، کوتاه‌شدن زمان تولید و کاهش سرمایه‌گذاری در منابع انسانی می‌شود.

با این حال مطالعات کمی در زمینه رفتار خوردگی فلزات و آلیاژهای تولید شده به کمک روش‌های ساخت افزایشی انجام شده است که با توجه به ساختار خاص و انجماد عمدتاً سریعی

ولت نسبت به آزمون پتانسیل مدار باز انجام شد.

### ۲-۳- شبیه سازی دینامیک مولکولی

شبیه سازی جذب بازدارنده متیونین روی سطح فولاد به کمک نظریه تابعی چگالی و کد Quantum Espresso انجام شد. صفحه (۱۱۱) آهن برای فرایند جذب در نظر گرفته شد. برای جلوگیری از تداخل اتمی، فضای خالی اتمی ۱۶ آنگستریم نیز در نظر گرفته شد.

### ۲-۴- ارزیابی ساختاری و آزمون های طیف سنجی

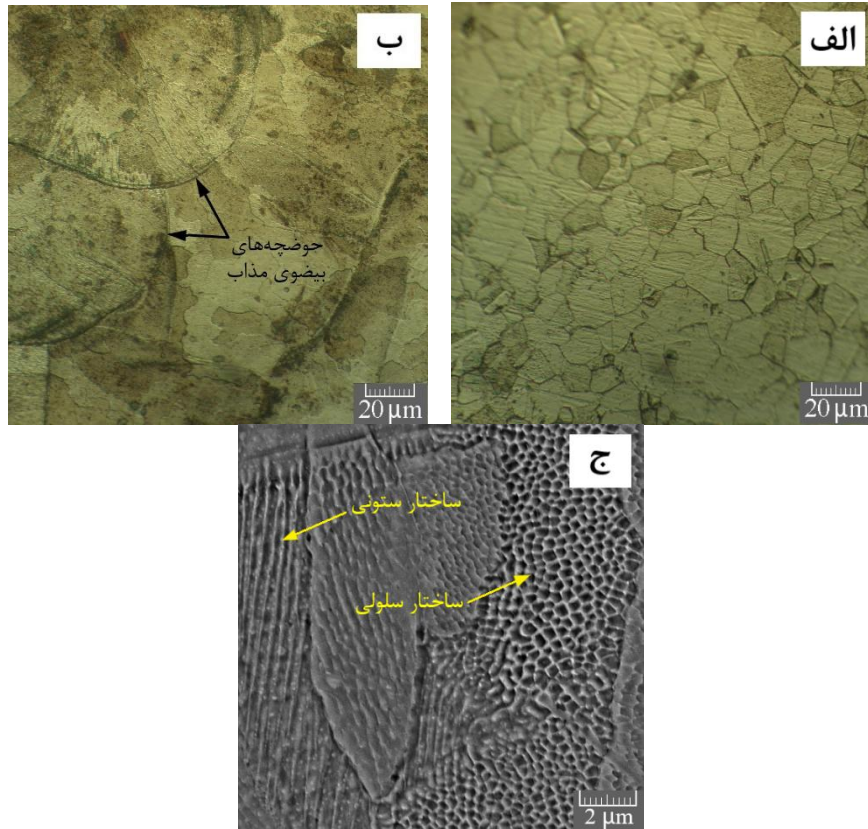
برای تصویربرداری ریزساختار، از تصاویر میکروسکوپی نوری<sup>۹</sup> دستگاه MEIJI TECHNO مدل IM7200 با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر و تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۱۰</sup> TESCAN مدل MIRA3 با اختلاف پتانسیل شتاب دهنده ۱۵ کیلوولت و بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۱۰۰۰۰ برابر، استفاده شد. برای ثبت تصاویر بعد از واکنش های خوردگی، پس از آماده سازی سطح، نمونه ها به همراه پوشش مانت سرد، به مدت ۷۲ ساعت در محلول های بدون/ حاوی بازدارنده غوطه ور بودند. جهت شناسایی کمی و کیفی عناصر متشکله ساختار سطح و اثر این ساختار و ترکیب بر مقاومت در برابر خوردگی، آزمون طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس<sup>۱۱</sup> با اختلاف پتانسیل مشابه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، به کار گرفته شد. در ادامه، برای شناسایی توزیع و فراوانی عناصر موجود در تصویر سطح، آزمون نقشه توزیع عناصر<sup>۱۲</sup> با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر و اختلاف پتانسیل ۱۵ کیلوولت، انجام شد. برای ارزیابی سطح نمونه و شناسایی و اندازه گیری ضخامت لایه های اکسیدی تا عمق ۱۰ نانومتر، از آزمون طیف سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس<sup>۱۳</sup> توسط دستگاه شرکت BesTec آلمان با آند آلومینیوم و انرژی (K $\alpha$ ) ۱۴۸۶٫۶ الکترون ولت و در محیط خلأ با فشار ۱۰<sup>-۱</sup> میلی بار و برای تحلیل نتایج حاصله، از نرم افزار SDP v4.0<sup>۱۴</sup> استفاده شد.

معرض محیط قرار گرفت. عملیات آماده سازی نمونه ها با استفاده از کاغذ سنباده SiC شماره های ۶۰ تا ۳۰۰۰ و پس از آن، پولیش نهایی به روش مکانیکی به وسیله ورق نمدی و پودر آلومینا با دانه بندی ۰٫۱ تا ۱ میکرومتر انجام شد. همچنین جهت آماده سازی سطح برای ثبت تصاویر میکروسکوپی نوری اولیه (پیش از انجام آزمون های خوردگی) از الکترواچ با اختلاف پتانسیل ۶ ولت به مدت ۶۰ ثانیه در محلول ۱۰ گرم اسیدازلیک در ۱۰۰ میلی لیتر آب استفاده شد.

محلول ۰٫۱ مولار اسیدسولفوریک که از افزودن اسیدسولفوریک ۹۸ درصد با جرم مولی ۹۸٫۰۸ گرم بر مول ساخت شرکت باراداکسیر آزما ایران به آب دیونیزه، به دست آمد، به عنوان محلول خورنده استفاده شد. همچنین اسید آمینه متیونین<sup>۵</sup> با جرم مولی ۱۴۹٫۲۱ گرم بر مول و فرمول شیمیایی C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>S ساخت شرکت بیوشاپ<sup>۶</sup> با غلظت های ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰، ۶۰۰ و ۹۰۰ ppm به کار برده شد.

### ۲-۲- آزمون های الکتروشیمیایی

هر یک از نمونه ها در غلظت های مختلف، پس از سنباده زنی و پولیش نهایی، توسط استون چربی زدایی، سپس با آب مقطر پاک شده و در معرض هوای سرد خشک شدند؛ سپس به مدت ۳۰ دقیقه در محلول، غوطه ور شده و پس از طی این مدت با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات/ امپدانس آنالایزر شرکت کیان شار دانش مدل RADstat-1A، آزمون های الکتروشیمیایی انجام شد. همچنین جهت انجام آزمون ها از سیستم سلول سه الکترودی، که در آن از نمونه فلزی به عنوان الکتروود کار، الکتروود نقره/ کلرید نقره (Ag/AgCl - 3M KCl) به عنوان الکتروود مرجع و پلاتین به عنوان الکتروود مقابل، جهت آزمون ها استفاده شده است. برای بررسی و تحلیل مؤلفه های خوردگی از نرم افزارهای IviumSoft و ZView 2 استفاده شد. ابتدا به مدت ۱۰ دقیقه آزمون پتانسیل مدار باز<sup>۷</sup> انجام شد و پس از آن برای انجام آزمون امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۸</sup> از بازه فرکانس ۱۰ کیلوهرتز تا ۵۰ میلی هرتز با دامنه نوسان ۵ میلی-



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی از نمونه‌های اولیه فولاد L316: الف) تصویر میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر از نمونه نوردی، ب) تصویر میکروسکوپی نوری با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر از نمونه ساخت افزایشی و ج) تصویر الکترون برگشتی (BSE) میکروسکوپی الکترونی روبشی با بزرگنمایی ۱۰ هزار برابر از ساختار سلولی / ستونی.

### ۳- بحث و نتایج

#### ۳-۱- بررسی ریزساختار اولیه

تصاویر میکروسکوپی نوری ریزساختار نمونه‌ها (به همراه یک نمونه مشابه ساخته شده به روش ریخته‌گری و نورد) پس از آماده‌سازی در محلول اچ، در شکل (۱) دیده می‌شود. دانه‌بندی معمول با اندازه دانه تقریبی ۲۵ میکرومتر برای نمونه نوردی مشاهده شد، اما در نمونه ساخت افزایشی، می‌توان دید که فرایند ذوب انتخابی لیزر منجر به تشکیل حوضچه‌های مذاب همپوشانی‌کننده با ظاهری بیضی‌مانند در ساختار شده. استفاده از پرتوی لیزر منجر به تشکیل این حوضچه‌های بیضی شکل شده که می‌تواند مربوط به دانه‌های ذوب و جوش در تشکیل هر لایه باشد. شکل حوضچه‌های مذاب به دلیل حرکت منبع حرارت، کاملاً دایره‌ای نیست. طول حوضچه‌های بیضوی مذاب

تشکیل شده از ۱۰۰ تا ۱۵۰ میکرومتر و عرض آنها از ۶۰ تا ۱۰۰ میکرومتر است. علاوه بر این، حفره‌هایی در حوضچه‌ها به دلیل گازهای باقیمانده در فرایند تولید ذوب انتخابی لیزر یافت می‌شود. این نوع ریزساختار اغلب در فرایند ذوب انتخابی لیزر به دلیل سرعت انجماد زیاد وجود دارد [۱۷]. همچنین چگالی اندازه‌گیری شده از بررسی حفرات موجود در سطح معادل ۹۹٫۵۵ درصد حالت بدون نقص (تئوری) بوده است. شکل (۱-ج) ریزساختار نمونه تولید شده به روش چاپ سه‌بعدی در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر را نشان می‌دهد که دارای ساختار سلولی / ستونی است. گروهی از محققان گزارش داده‌اند که در بزرگنمایی‌های بیشتر، ساختارهای سلولی (به دلیل انجماد سریع و تنش‌های حرارتی) دیده شده [۱۸ و ۱۹]. در کنار ساختار سلولی، ساختارهای ستونی کشیده شده در جهت

دیده می‌شود [۲۲].

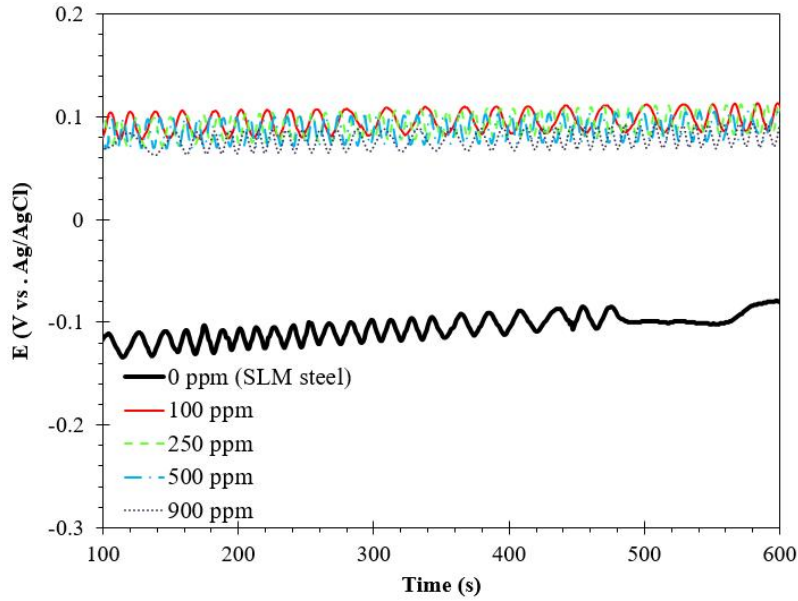
از آنجا که انجماد سریع آلیاژ مذاب در فرایندهای ساخت ایجاد می‌شود، آلیاژهای ساخت افزایشی ریزساختار ریزتری را در مقایسه با فرایندهای ساخت معمولی از جمله ریخته‌گری و نورد نشان می‌دهند. همچنین، انجماد سریع منجر به افزایش حلالیت جامد عناصر در زمینه آلیاژ می‌شود. طبق مطالعات گذشته، خواص مکانیکی بهتری برای نمونه ساخت افزایشی در مقایسه با نمونه‌های معمولی تولید شده به دست می‌آید. با این حال، مطالعات در مورد رفتار خوردگی و تأثیر ریزساختار بر روی این پدیده نیاز به تحقیقات بیشتری دارد [۲۵].

### ۲-۳- بررسی نتایج آزمون‌های الکتروشیمیایی

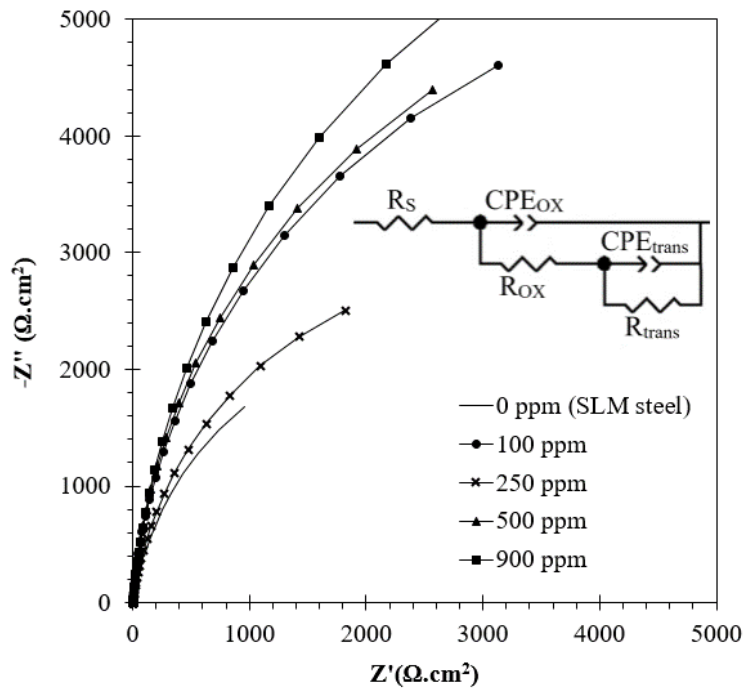
در شکل (۲) نمودارهای حاصله از ۶۰۰ ثانیه آزمون پتانسیل مدار باز در محیط اسیدی نشان داده شده است. در مورد ترکیب بازدارنده متیونین با محلول اسیدسولفوریک، می‌توان مشاهده نمود که بازدارندگی مناسب (بهبود تقریبی ۲۰۰ میلی‌ولت) به وجود آمده؛ این اختلاف (نسبت به نمونه‌ی بدون بازدارنده) نشان‌دهنده فعالیت بیشتر نمونه بدون بازدارنده در محلول اسیدی در مقایسه با سایر نمونه‌ها است. پتانسیل مثبت‌تر، معرف تمایل به خوردگی کمتر در حضور بازدارنده است؛ که می‌توان آن را نشانه کاهش خوردگی ارزیابی کرد [۲۶]. مثبت‌تر شدن پتانسیل مدار باز را می‌توان به ساختار سلولی بسیار متراکم آلیاژ به همراه تمایل زیاد این ساختار به جذب بازدارنده نسبت داد. با بررسی نتایج سایر آزمون‌های الکتروشیمیایی، می‌توان دلیل این پدیده را متوجه شد. نتایج آزمون امپدانس در شکل (۳) نشان داده شده است. با علم به این موضوع که شعاع منحنی نمودار امپدانس، نشانه مقاومت در برابر انتقال سطحی است، می‌توان بهبود این مقاومت (افزایش شعاع) در اثر افزودن بازدارنده متیونین به محلول اسیدی را مشاهده کرد که ناشی از افزایش پوشانندگی سطح توسط متیونین است. همچنین مدار معادل<sup>۱۵</sup> حاصل از نرم‌افزار ZView 2 در شکل (۳) آورده شده است. اجزای مدار شبیه‌سازی شده عبارتند از یک مقاومت

مرزهای حوضچه مذاب مشاهده می‌شوند. این سلول‌های کشیده، حدود ۱ میکرومتر قطر و چند ده میکرومتر طول دارند. ذوب لیزر می‌تواند رشد دانه‌های سلولی / ستونی را محدود کند. ریزدانه‌های سلولی و ستونی فوق‌ریز مشاهده شده مربوط به نمونه ساخت افزایشی در تصاویر میکروسکوپی الکترونی را می‌توان با رشد ترجیحی دانه در جهت جریان گرما توضیح داد. شایان ذکر است که اندازه هر سلول تحت تأثیر شیب دما (G) و سرعت انجماد (R) است. در فرایند ذوب انتخابی لیزر با سرعت انجماد زیاد، کمترین میزان  $\frac{1}{GR}$  منجر به تشکیل دانه‌های فوق‌ریز می‌شود [۲۰]. نانوالخال‌های موجود در نمونه ساخت افزایشی می‌توانند طی انجماد پودر ذوب‌شده با پرتوی لیزر، در مناطق جدایش‌شده با عناصر آلیاژی یا ناخالصی‌ها رسوب کنند. به دلیل دمای ذوب و گرانش زیاد این سیلیکات‌ها و تمایل کم به ترشوندگی با آهن و همچنین به منظور کاهش کشش سطحی، کره‌های حل‌نشده شکل می‌گیرند [۲۱].

برخی محققان گزارش کرده‌اند که وجود ترکیبات دارای کروم یا مولیبدن می‌تواند بر عملکرد خوردگی نمونه‌های ساخته‌شده با روش‌های ساخت افزایشی تأثیر بگذارند [۲۲] و [۲۳]. همچنین شاعری و همکاران دریافتند که ترکیبات مضرى همچون TiN (که به صورت رایج در ساختار فولاد L316 نوردی وجود دارد و به دلیل ایجاد زوج گالوانی و تشکیل نواحی آند و کاتد موضعی بین ذرات TiN و زمینه می‌تواند باعث شروع حفره و منجر به اثر مخربی بر مقاومت در برابر حفره می‌شود)، در همتای ساخت افزایشی آن یافت نشده است [۲۴]. نکته حائز اهمیت دیگر این است که با توجه به اینکه در تصاویر الکترون برگشتی، روشن‌تر بودن رنگ یک نقطه، نشان‌دهنده عدد اتمی بیشتر عناصر موجود است، احتمال می‌رود تجمع عناصر سنگین همچون مولیبدن در دیواره و مرز این سلول‌ها بیشتر باشد. ترلوپس و همکاران، دریافتند که غنی‌شدن مولیبدن در مرزهای سلول با افزایش ۵۰ درصدی پیک شدت مولیبدن (Mo La) نسبت به اندازه‌گیری‌های داخل فضای سلول



شکل ۲- نمودار پتانسیل مدار باز فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی در محلول ۰٫۱ مولار اسیدسولفوریک و در غلظت‌های مختلف متیونین.



شکل ۳- نمودار امپدانس و مدار معادل فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی در محلول ۰٫۱ مولار اسیدسولفوریک و در غلظت‌های مختلف متیونین.

ثابت برای مقاومت فیلم اکسیدی (CPE<sub>ox</sub>) [۲۷ و ۲۸]؛ R<sub>s</sub> مقاومت محلول بین الکترود مرجع Ag/AgCl و الکترودهای در حال کار (فولاد ساخت افزایشی) و R<sub>trans</sub> نشان‌دهنده مقاومت

محلول (R<sub>s</sub>)، یک مقاومت انتقال در فیلم سطحی (R<sub>trans</sub>)، یک جزء فاز ثابت برای مقاومت انتقال در فیلم سطحی (CPE<sub>trans</sub>)، یک مقاومت فیلم اکسیدی (لایه روئین) (R<sub>ox</sub>) و یک جزء فاز

جدول ۲- نتایج آماری و بازده امپدانس الکتروشیمیایی برای فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی در محلول ۰٫۱ مولار اسیدسولفوریک و غلظت‌های مختلف بازدارنده متیونین حاصل از شبیه‌سازی نرم‌افزار ZView 2

بازده ٪	$x^2$	$R_{ox}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n$ ( $ox$ )	$CPE_{ox}$ $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^n$	$R_{trans}$ $\Omega \text{ cm}^2$	$n$ (trans)	$CPE_{trans}$ $\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^n$	$R_{sol}$ $\Omega \text{ cm}^2$	غلظت ppm
—	۰/۰۱	۸	۰/۹۵	۴۰۰	۴۸۰۰	۰/۹	۱۹۰	۲/۴	۰
۵۲	۰/۰۰۱	۱۰	۰/۹۱	۱۴۵	۱۰۰۰۰	۰/۹۲	۷۰	۲/۱۰	۱۰۰
۲۵	۰/۰۰۳	۱۱/۴	۰/۹۴	۱۶۰	۶۴۰۰	۰/۸۹	۱۲۰	۲/۵	۲۵۰
۵۴	۰/۰۰۱	۱۷/۱	۰/۹۳	۹۷	۱۰۶۲۰	۰/۹۱	۶۱	۲/۲	۵۰۰
۶۴	۰/۰۰۱	۳۰/۵	۰/۹۷	۷۰	۱۳۳۰۰	۰/۸۹	۳۳	۳/۲	۹۰۰

توده محلول را نشان می‌دهد و اطلاعاتی در مورد برهمکنش فلز/بازدارنده می‌دهد. فرایند جذب بازدارنده‌ها به ساختار شیمیایی ترکیبات آلی، طبیعت و یا سطح فلز، توزیع بار در مولکول و نوع محیط خورنده بستگی دارد. ایزوترم‌های جذب سطحی زیادی برای جذب بازدارنده‌ها پیشنهاد شده است؛ که از آن جمله می‌توان به ایزوترم جذب لانگمویر<sup>۱۶</sup>، ایزوترم جذب تمکین<sup>۱۷</sup>، ایزوترم جذب فرنلدیچ<sup>۱۸</sup>، ایزوترم جذب فلوری-هاکینز<sup>۱۹</sup> و ... اشاره کرد [۲۹]. در ایزوترم جذب لانگمویر فرض شده است که تک‌لایه‌های جذب شده هیچ‌گونه برهمکنشی با هم ندارند و سطح یکنواخت و همگن است. بیان ریاضی این ایزوترم جذب به صورت زیر است؛

$$\frac{C_{inh}^M}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C, \quad \theta = \frac{\%IE}{100} \quad (2)$$

که در آن،  $\theta$  کسر پوشیده شده سطح به وسیله بازدارنده،  $K_{ads}$  ثابت تعادل جذب و  $C_{inh}^M$  غلظت مولی بازدارنده در توده محلول خورنده است که طبق رابطه (۳) مساوی با تقسیم غلظت جرمی بازدارنده (گرم در لیتر) بر جرم مولی بازدارنده است. واحد  $C$ ، مول بر لیتر است. همچنین برای به دست آوردن اطلاعات محور عمودی نمودار، از حاصل تقسیم  $C$  بر  $\theta_{EIS}$  (رابطه ۱) استفاده می‌شود.

$$C_{inh}^M = \frac{\text{inhibitor concentration (ppm)}}{MW_{inh}} \quad (3)$$

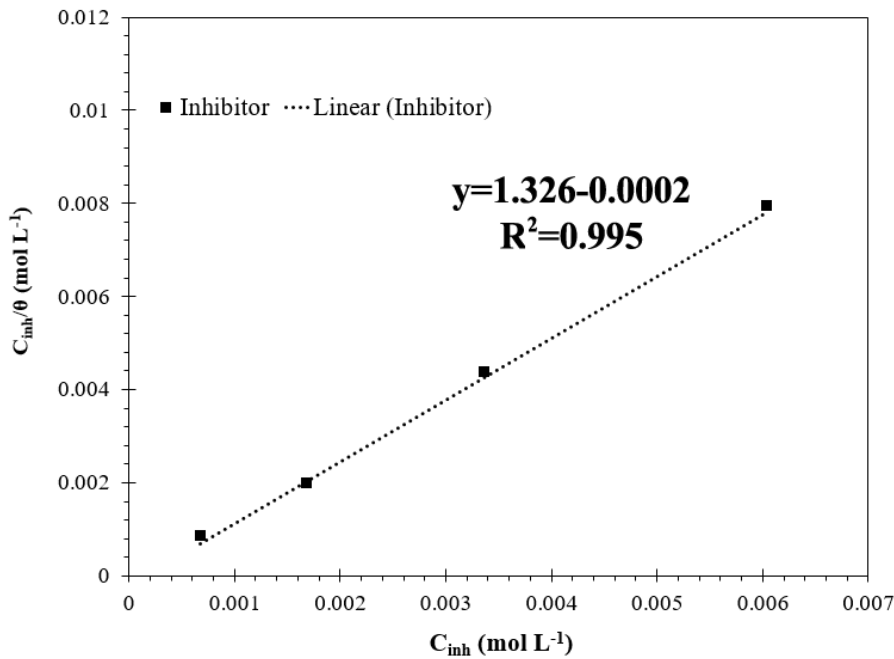
انتقال سطحی بین سطح اکسید و الکترولیت است. علاوه بر این، مقدار  $R_{trans}$  را می‌توان به عنوان قطر حلقه خازنی برآورد کرد که با مقاومت در برابر خوردگی متناسب است. همچنین،  $R_{trans}$  می‌تواند به عنوان مقداری مربوط به  $Z'$  بیان شود، هنگامی که  $Z''$  مساوی با صفر باشد، که در فرکانس‌های میانی به دست می‌آید. در جدول (۲) مشخصات مدارهای معادل و همچنین بازده بازدارندگی، که حاصل از مقاومت نمونه (با تحلیل نمودار امپدانس) و طبق رابطه (۱) به دست آمده است، دیده می‌شود؛

$$IE_{EIS} (\%) = \theta_{EIS} \times 100 = \frac{R_{trans}^{inh} - R_{trans}^{ref}}{R_{trans}^{inh}} \times 100 \quad (1)$$

که در آن،  $IE_{EIS}$  درصد بازدارندگی از خوردگی بازدارنده بر اساس مقاومت نمونه،  $\theta_{EIS}$  کسر پوشیده شده سطح به وسیله بازدارنده،  $R_{trans}^{inh}$  مقاومت نمونه با بازدارنده و  $R_{trans}^{ref}$  مقاومت نمونه شاهد (بدون بازدارنده)، هستند.  $R_{trans}$  به دست آمده نمونه ساخت افزایشی بدون بازدارنده ۴۸۰۰ و برای نمونه‌های با بازدارنده از ۶۴۰۰ تا ۱۳۳۰۰ اهم سانتی‌متر مربع متغیر است (به‌طور میانگین حدود ۲/۷۷ برابر شده است)؛ بنابراین، با این مقدار افزایش مقاومت به انتقال سطحی، مقاومت در برابر خوردگی با افزودن بازدارنده، بهبود داشته است. همچنین مقادیر عنصر فاز ثابت مربوط به فیلم و انتقال سطحی با افزایش بازدارنده به‌طور کلی کاهش می‌یابند که می‌تواند ناشی از پدیده جذب بازدارنده و کاهش فعالیت خوردگی باشد [۷].

ایزوترم جذب، رابطه بین غلظت بازدارنده روی سطح و در





شکل ۴- نمودار ایزوترم حاصل از بازده غلظت‌های مختلف متیونین برای فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی در محلول ۰/۱ مولار اسیدسولفوریک.

فیزیکی) و مقادیر برابر یا منفی تر از  $40 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  به اشتراک یا انتقال بار از مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز و تشکیل پیوند، نسبت داده شده است (جذب شیمیایی). همان‌گونه که از اطلاعات مربوط به انرژی جذب حاصل می‌شود، انرژی آزاد جذب ۲۹/۱- کیلوژول بر مول بوده که نشان‌دهنده تمایل به هر دو نوع جذب فیزیکی و شیمیایی بازدارنده روی سطح نمونه ساخت افزایشی در حالت پلاریزه شده، است.

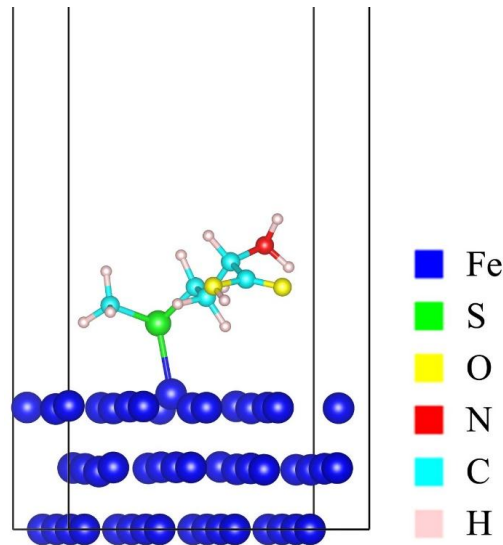
شکل (۵) نشان‌دهنده جذب مولکول متیونین روی سطح (۱۱۱) فولاد است که به کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی به دست آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اتم گوگرد در این حالت تمایل به اندرکنش با اتم آهن در صفحه اتمی مذکور داشته که منجر به ایجاد یک پیوند با طول ۲/۲۸۹ آنگسترمی شده است. این پدیده تأییدکننده ماهیت جذب فیزیکی- شیمیایی مولکول متیونین روی سطح فولاد است که به کمک آزمون‌های الکتروشیمیایی نیز تأیید شد.

از رسم منحنی تغییرات  $\frac{C}{\theta}$  نسبت به C (شکل ۴) می‌توان به نوع ایزوترم جذب پی برد اگر شیب این خط واحد باشد، نوع ایزوترم، لانگمویر است و هر گونه انحراف از مقدار واحد مربوط به جذب بازدارنده‌ها بر روی مکان‌های متفاوت است. پس از رسم نمودارهای ایزوترم، از طریق روابط (۴) و (۵)، ثابت تعادل و انرژی آزاد جذب، محاسبه شده و نتایج آن مشاهده می‌شود؛

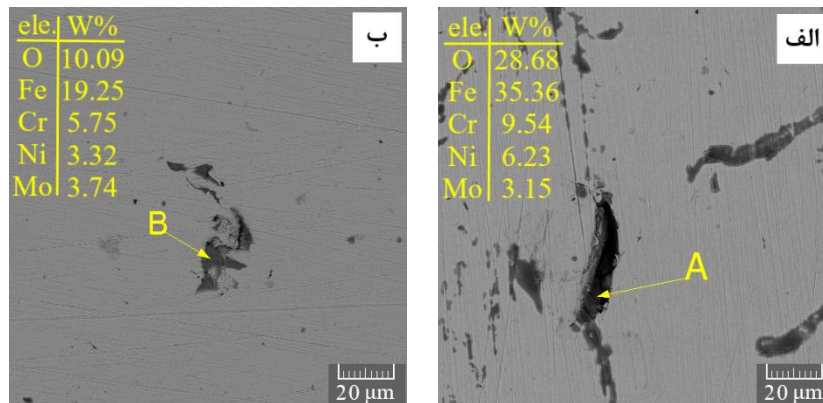
$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{\text{intercept}(b)} \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(55.5 \times K_{\text{ads}}) \quad (5)$$

که در آن  $K_{\text{ads}}$  ثابت تعادل جذب بوده و از معکوس عرض از مبدأ معادله خط با واحد  $\text{M}^{-1}$ ، R ثابت عمومی گازها، T دمای ترمودینامیکی (بر حسب کلوین) و  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  انرژی آزاد جذب مولکول‌های بازدارنده است. اگر مقادیر  $\Delta G_{\text{ads}}^0$  برابر یا مثبت-تر از  $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  باشد به برهمکنش الکترواستاتیک بین مولکول‌های بازدارنده و سطح فلز نسبت داده شده است (جذب



شکل ۵- شبیه‌سازی جذب مولکول متیونین بر روی سطح (۱۱۱) فولاد.

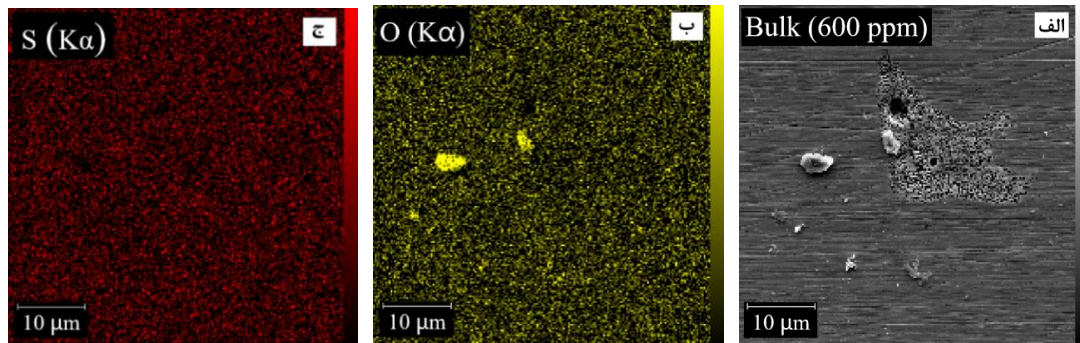


شکل ۶- تصاویر الکترون برگشتی (BSE) میکروسکوپی الکترونی رویشی با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر به همراه درصد وزنی عناصر حاصل از آزمون طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس، از نمونه فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی در محلول ۰/۱ مولار اسیدسولفوریک: الف) نمونه بدون بازدارنده و ب) نمونه در حضور ۶۰۰ ppm بازدارنده متیونین.

### ۳-۳- بررسی ریزساختار نهایی

افزایشی باشد. احتمال می‌رود که ناهمواری‌های سطح نمونه بدون بازدارنده، حاصل از خوردگی در مرز حوضچه‌های مذاب فرایند ذوب انتخابی لیزر باشد. در شکل، درصد وزنی عناصر حاصل از نتایج آزمون طیفسنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس مشاهده می‌شود (برای نقاط A و B)؛ می‌توان کاهش اکسیژن را، در اثر افزودن بازدارنده متیونین به محلول (نسبت به نمونه بدون بازدارنده) مشاهده کرد، که بیانگر اثر بازدارندگی متیونین و احتمالاً تشکیل کمتر فازهای اکسیدی است.

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از نمونه‌های ساخت افزایشی بدون بازدارنده و در حضور ۶۰۰ ppm بازدارنده متیونین را نشان می‌دهد؛ اولین تفاوتی که در تصاویر با بزرگ‌نمایی کم دیده می‌شود، ناهمواری سطحی است که در شکل (۶-الف) مربوط به نمونه بدون بازدارنده وجود دارد اما در شکل (۶-ب) متعلق به نمونه دارای بازدارنده کاهش یافته است؛ این کاهش ناهمواری سطح می‌تواند ناشی از خوردگی کمتر در نمونه ساخت



شکل ۷- نتایج و تصاویر آزمون نقشه توزیع عناصر با ۶۰۰ ppm بازدارنده متیونین و بزرگ‌نمایی ۲۰۰۰ برابر برای نمونه فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی در محلول ۰/۱ مولار اسیدسولفوریک: (الف) نمای کلی، (ب) اکسیژن و (ج) گوگرد.

افزایشی بدون بازدارنده و در حضور ۶۰۰ ppm بازدارنده متیونین با استفاده از نرم‌افزار SDP v4.0 بررسی شد (شکل ۸). این شکل نشان‌دهنده این است که علاوه بر عناصر اصلی موجود در ترکیب شیمیایی فولاد، عناصری مانند کربن، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد در سطح وجود دارند که می‌توانند ناشی از جذب ترکیبات خورنده موجود در محلول و همچنین متیونین روی سطح باشند. ضخامت لایه‌های اکسیدی روئین‌کننده، از طریق رابطه (۶) محاسبه می‌شود:

$$d_{XPS} = \lambda_o \times \sin\theta \times \ln \left( \frac{N_m \lambda_m I_o}{N_o \lambda_o I_m} + 1 \right) \quad (6)$$

که در آن  $d_{XPS}$  ضخامت لایه اکسیدی بر حسب نانومتر،  $\theta$  زاویه برخاست الکترون  $20^\circ$  (درجه)،  $N_m$  و  $N_o$  چگالی اتمی عنصر فلزی و اکسید بر حسب اتم بر سانتی‌متر مکعب،  $\lambda_m$  و  $\lambda_o$  اتلاف انرژی ناشی از مسیر آزاد مستقیم غیرکشسان<sup>۲۱</sup> برای عنصر و اکسید بر حسب نانومتر و  $I_o$  و  $I_m$  مساحت زیر پیک عنصر و اکسید هستند. همان‌طور که از نتایج جدول (۳) مشخص است، ضخامت بیشتر لایه‌های اکسیدی نمونه حاوی بازدارنده، نشان‌دهنده تأثیر مثبت بازدارنده بر تشکیل این لایه‌ها و در نتیجه مقاومت بهتر خوردگی این فولاد است.

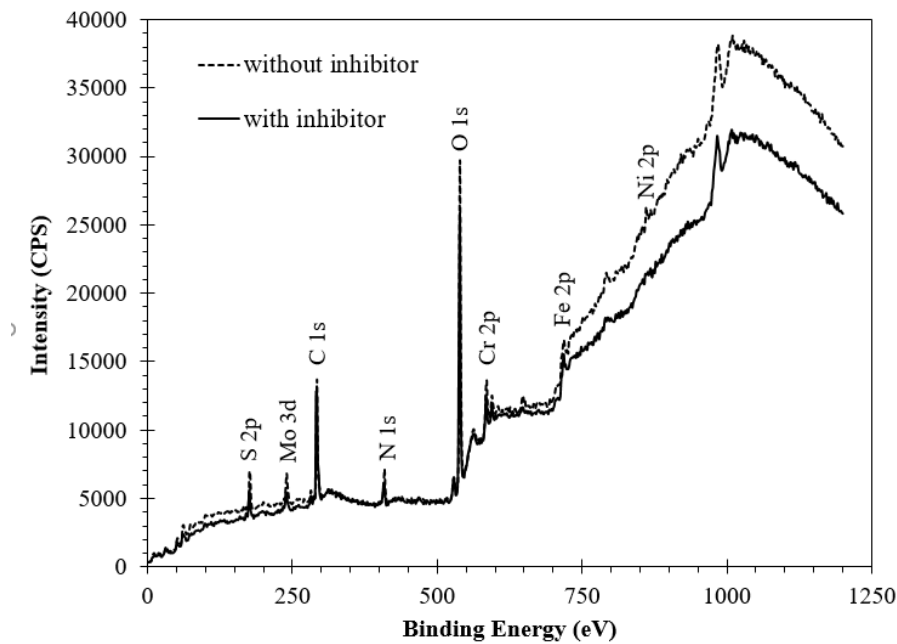
#### ۴- نتیجه‌گیری

\*برخلاف دانه‌بندی معمول فولاد ۳۱۶L نوردی (اندازه دانه ۲۵ میکرومتر)، فولاد تولیدشده به روش ذوب انتخابی لیزر دارای

به‌طور کلی، منافذ و حفره‌ها مکان‌های ترجیحی برای انجام واکنش‌های خوردگی، به‌ویژه حفره‌زدن هستند. دسته اول از حفره‌ها، منظم (کروی) هستند که در نتیجه گاز به دام افتاده در هنگام تولید حوضچه‌های ذوب ایجاد می‌شوند. این نوع حفره‌ها نسبت به حفره‌های نامنظم کوچکتر هستند. هندسه منظم این منافذ و وجود ذاتی آنها در قطعه، اهمیت آنها را برای مطالعات خوردگی کم کرده است. از طرف دیگر، حفره‌های نامنظم (غیرکروی) به دلیل وجود ذرات پودر ذوب نشده هستند. این شکل از حفره‌ها می‌توانند با رسیدن به یکدیگر و ایجاد حفرات بزرگ‌تر، نقش مهمی در تسهیل شروع و انتشار حفره‌های بزرگ‌تر و همچنین تجمع یون‌های مهاجم در گوشه‌ها به دلیل شکل نامنظم‌شان داشته باشند و سطوح داخلی این منافذ گازی تمایل به خوردگی بیشتری نسبت به زمینه دارند [۳۰].

نقشه توزیع عناصر در شکل (۷) برای نمونه تحت خوردگی در محیط اسیدی حاوی ۶۰۰ ppm بازدارنده متیونین وجود دارد. در این تصاویر، در حالی که حفره هم وجود دارد، درون حفره افزایش غلظت عنصر اکسیژن و گوگرد مشاهده نشده، کما اینکه توزیع یکنواخت و مناسب اکسیژن و گوگرد در تمام سطح نمونه دیده می‌شود؛ این توزیع عناصر در مناطق مذکور می‌تواند نشانه‌ای از جذب بازدارنده متیونین بوده که ناشی از فرایند جذب است.

نتایج آزمون طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتوی ایکس پس از ۷۲ ساعت غوطه‌وری برای دو نمونه شامل نمونه ساخت



شکل ۸- طیف فوتوالکترون پرتوی ایکس پس از ۷۲ ساعت غوطه‌وری برای دو نمونه شامل نمونه ساخت افزایشی بدون بازدارنده و در حضور ۶۰۰ ppm بازدارنده متیونین.

جدول ۳- ضخامت لایه‌های اکسیدی محاسبه شده برای فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی در محلول ۰٫۱ مولار اسیدسولفوریک.

ضخامت لایه (dXPS) nm		
نمونه ساخت افزایشی	نمونه ساخت افزایشی	
600 ppm	0 ppm	
۵٫۰۶	۰٫۷۰	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۴٫۴۳	۳٫۱۹	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۴٫۹۲	۱٫۲۲	Mix

### تشکر و سپاسگزاری

این مقاله از بخشی از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مصوب و دفاع شده در دانشگاه شهید چمران اهواز با شماره پژوهانه SCU.EM99.31395 استخراج شده است؛ نویسندگان بر خود لازم می‌دانند مراتب تشکر و قدردانی صمیمانه خود را از کارکنان گروه مهندسی مواد و مسئولان پژوهشی دانشگاه که یاری‌رسان انجام و ارتقاء کیفی این پژوهش بوده‌اند، اعلام کنند.

\*کاهش ناهمواری سطح در اثر افزودن بازدارنده متیونین در فولاد ۳۱۶L ساخت افزایشی مشاهده شد؛ درصد وزنی اکسیژن در اثر افزودن بازدارنده نسبت به نمونه بدون بازدارنده کاهش یافت که احتمالاً نشانه‌ای از تشکیل کمتر فازهای اکسیدی است. همچنین تجمع عناصر اکسیژن و گوگرد درون حفره‌های نمونه دیده نشد.  
\*ضخامت لایه اکسیدی روئین‌کننده آهن و کروم محاسبه شد؛ ضخامت این پوسته، برای نمونه ساخت افزایشی با بازدارنده بیشتر از نمونه بدون بازدارنده بود.

## واژه‌نامه

1. selective laser melting (SLM)
2. selective fusion
3. hatch distance
4. electrical discharge machining (EDM)
5. methionine
6. BioShop
7. open circuit potentiel (OCP)
8. electrochemical impedance spectroscopy (EIS)
9. optical microscope (OM)
10. field emission scanning electron microscope (FE-SEM)
11. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS)
12. EDS-map
13. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)
14. spectral data processor
15. equivalent circuit
16. Langmuir isotherm
17. Temkin isotherm
18. Freundlich isotherm
19. Flory-Huggins isotherm
20. electron take-off angle
21. inelastic mean free path (IMFP)

## مراجع

1. Khaled, K.F., "Studies of Iron Corrosion Inhibition using Chemical, Electrochemical and Computer Simulation Techniques", *Electrochimica Acta*, Vol. 55, No. 22, pp. 6523–6532, 2010.
2. Patni, N., Agarwal, S., and Shah, P., "Greener Approach towards Corrosion Inhibition", *Chinese Journal of Engineering*, Vol. 2013, pp. 1–10, 2013.
3. Mahdavian, M., and Abdollahzadeh, R., "A review on green Corrosion Inhibitors based on Plants", *Journal of Studies in Color World*, Vol. 5, No. 2, pp. 61–70, 2015.
4. Satyanarayana, M.G.V., Himabindu, V., Kalpana, Y., Ravi Kumar, M., and Kumar, K., "Part 1: In-Silico Studies as Corrosion Inhibitor and its Experimental Investigation on Mild Steel in Wet-Lab", *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Vol. 912, No. 1–3, pp. 113–118, 2009.
5. Shahidi, M., Golestani, G., and Ghazanfari, D., "Investigation of the effect of Penicillin as a green Corrosion Inhibitor for Mild Steel using Electrochemical Techniques", *Journal of Physical and Theoretical Chemistry*, Vol. 10, No. 1, pp. 11–21, 2013.
6. Ghanyl, N.A.A., El-Shenawy, A.E., and Hussien, W.A.M., "The Inhibitive effect of some Amino Acids on the Corrosion Behaviour of 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution", *Modern Applied Science*, Vol. 5, No. 4, pp. 19–29, 2011.
7. Yeganeh, M., Khosravi-Bigdeli, I., Eskandari, M., and Alavi Zaree, S.R., "Corrosion Inhibition of L-Methionine Amino Acid as a Green Corrosion Inhibitor for Stainless Steel in the H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 29, pp. 3983–3994, 2020.
8. Levy, G.N., "The role and future of the Laser Technology in the Additive Manufacturing environment", *Physics Procedia*, Vol. 5, pp. 65–80, 2010.
9. Li, R., Shi, Y., Wang, Z., Wang, L., Liu, J., and Jiang, W., "Densification behavior of Gas and Water Atomized 316L Stainless Steel Powder during Selective Laser Melting", *Applied Surface Science*, Vol. 256, No. 13, pp. 4350–4356, 2010.
10. Vilaro, T., Colin, C., Bartout, J.D., Nazé, L., and Sennour, M., "Microstructural and Mechanical Approaches of the Selective Laser Melting process applied to a Nickel-Base Superalloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 534, pp. 446–451, 2012.
11. Mumtaz, K.A., Erasenthiran, P., and Hopkinson, N., "High Density Selective Laser Melting of Waspaloy", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 195, No. 1–3, pp. 77–87, 2008.
12. Thijs, L., Montero Sistiaga, M.L., Wauthle, R., Xie, Q., Kruth, J.P., and Van Humbeeck, J., "Strong Morphological and Crystallographic texture and resulting Yield Strength Anisotropy in Selective Laser Melted Tantalum", *Acta Materialia*, Vol. 61, No. 12, pp. 4657–4668, 2013.
13. Zhong, M., and Liu, W., "Laser Surface Cladding: The state of the Art and Challenges", *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Vol. 224, No. 5, pp. 1041–1060, 2010.
14. Gu, D.D., Meiners, W., Wissenbach, K., and Poprawe, R., "Laser Additive Manufacturing of Metallic Components: Materials, Processes and Mechanisms", *International Materials Reviews*, Vol. 57, No. 3, pp. 133–164, 2012.
15. Kruth, J.P., Mercelis, P., Van Vaerenbergh, J., Froyen, L., and Rombouts, M., "Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting", *Rapid Prototyping Journal*, Vol. 11, No. 1, pp. 26–36, 2005.
16. Hopkinson, N., Hague, R.J.M., and Dickens, P.M., *Rapid Manufacturing: An Industrial Revolution for the Digital Age*, John Wiley & Sons, Loughborough University, UK, 2006.
17. Gu, D., Hagedorn, Y.C., Meiners, W., Meng, G., Batista, R.J.S., Wissenbach, K., and Poprawe, R.,

- “Densification behavior, Microstructure evolution, and Wear Performance of Selective Laser Melting processed Commercially Pure Titanium”, *Acta Materialia*, Vol. 60, No. 9, pp. 3849–3860, 2012.
18. Yin, Y.J., Sun, J.Q., Guo, J., Kan, X.F., and Yang, D.C., “Mechanism of high Yield Strength and Yield ratio of 316L Stainless Steel by Additive Manufacturing”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 744, pp. 773–777, 2019.
  19. Wang, Y.M., Voisin, T., McKeown, J.T., Ye, J., Calta, N.P., Li, Z., Zeng, Z., Zhang, Y., Chen, W., Roehling, T.T., Ott, R.T., Santala, M.K., Depond, P.J., Matthews, M.J., Hamza, A.V., and Zhu, T., “Additively Manufactured Hierarchical Stainless Steels with high Strength and Ductility”, *Nature Materials*, Vol. 17, No. 1, pp. 63–70, 2017.
  20. Flemings, M.C., *Solidification Processing*, 5th ed, McGraw-Hill, New York, 1974.
  21. Saeidi, K., Gao, X., Zhong, Y., and Shen, Z.J., “Hardened Austenite Steel with Columnar Sub-Grain Structure formed by Laser Melting”, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 625, pp. 221–229, 2015.
  22. Trelewicz, J.R., Halada, G.P., Donaldson, O.K., and Manogharan, G., “Microstructure and Corrosion Resistance of Laser Additively Manufactured 316L Stainless Steel”, *JOM*, Vol. 68, No. 3, pp. 850–859, 2016.
  23. Zhong, Y., Rännar, L.E., Liu, L., Koptuyg, A., Wikman, S., Olsen, J., Cui, D., and Shen, Z., “Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel by Electron Beam Melting for Nuclear Fusion applications”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 486, pp. 234–245, 2017.
  24. Shaeri Karimi, M.H., Yeganeh, M., Alavi Zaree, S.R., and Eskandari, M., “Corrosion behavior of 316L Stainless Steel Manufactured by Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) in an Alkaline Solution”, *Optics & Laser Technology*, Vol. 138, 106918, 2021.
  25. Suryawanshi, J., Baskaran, T., Prakash, O., Arya, S.B., and Ramamurty, U., “On the Corrosion Resistance of some Selective Laser Melted Alloys”, *Materialia*, Vol. 3, pp. 153–161, 2018.
  26. Elsener, B., Andrade, C., Gulikers, J., Polder, R., and Raupach, M., “Half-cell Potential Measurements—Potential mapping on Reinforced Concrete Structures”, *Materials and Structures*, Vol. 36, No. 7, pp. 461–471, 2003.
  27. Boissy, C., Alemany-Dumont, C., Normand, B., “EIS Evaluation of Steady-State Characteristic of 316L Stainless Steel Passive Film Grown in Acidic solution”, *Electrochemistry Communications*, Vol. 26, pp. 10-12, 2013.
  28. Yeganeh, M., Rezvani, M.H., and Laribaghal, S.M., “Electrochemical Behavior of Additively Manufactured 316L Stainless Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution Containing Methionine as an Amino Acid”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 627, 127120, 2021.
  29. Foo, K.Y., and Hameed, B.H., “Insights into the Modeling of Adsorption Isotherm Systems”, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 156, No. 1, pp. 2–10, 2010.
  30. Hemmasian Etefagh, A., Guo, S., and Raush, J., “Corrosion Performance of Additively Manufactured Stainless Steel parts: A review”, *Additive Manufacturing*, Vol. 37, 101689, 2020.

# INVESTIGATION OF THE ADDITION OF METHIONINE ON THE CORROSION OF 316L STAINLESS STEEL FABRICATED BY SLM METHOD IN SULFURIC ACID MEDIA

M. H. Rezvani, M. Yeganeh and S. M. Lari Baghal\*

Shahid Chamran University of Ahvaz, Department of Materials Engineering

(Received: 4 May 2021; Accepted: 18 April 2022)

## ABSTRACT

In this study, the addition of organic methionine inhibitor (as an eco-friendly inhibitor) to 0.1 M sulfuric acid media on corrosion resistance of 316L austenitic stainless steel (fabricated by rolling method and three-dimensional (3D) printing method) was investigated. Open-circuit potential electrochemical test and impedance, and structural tests such as optical and electron microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy were conducted. The results showed that the corrosion resistance in the presence of inhibitor was higher than the sample without inhibitor and the inhibitory efficiency of methionine was increased up to 64% and the resistance to surface transfer between metal oxide and electrolyte was improved up to 2.77 times. The addition of methionine reduced the surface roughness and accumulation of the surface cavities. The chemical and physical adsorption mechanism of the inhibitor (negatively charged side adsorption of the methionine molecule with positively charged anodic regions of the metal surface) occurred at all points on the surface of the sample with the inhibitor. Also, the amount of oxygen in the cavities was reduced and the distribution of sulfur was uniform. The thickness of the passivator oxide layers was calculated more than the sample without inhibition due to the addition of inhibitor.

**Keywords:** 316L Stainless Steel, Selective Laser Melting, Methionine Inhibitor, Corrosion.

## 1. INTRODUCTION

The compounds selected for use as corrosion inhibitors should be considered from an environmental point of view. The use of green inhibitors is cost-effective and non-toxic due to the abundance of natural resources. In order to prevent the negative effects of organic compounds on the environment, the use of green inhibitors has found a special place [1-2]. Alpha amino acids are able to be absorbed in the anodic regions of the metal via nitrogen atoms. Adsorption of these compounds in the anodic regions may reduce the anodic dissolution of steel. Inhibition of organic compounds depends on the structure and chemical properties of the bilayer formed on the metal surface. In general, amino acids with longer hydrocarbon chains showed higher inhibitory efficiencies [3].

Selective Laser Melting (SLM) is an Additive Manufacturing (AM) method developed for rapid prototyping and fabrication of complex

engineering components. The 3D design is of great importance in the SLM method and the part is divided into several thin sections. Sequential layers of metal powders are then made into a part of the model. Between two successive layers of powder, a laser beam is used to scan the layer, so that the powders are selectively melted under controlled conditions. Therefore, complex components are made by combining layer-by-layer formation and layer-by-layer laser melting [4-6].

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1. Preparation of Samples

NouraLayehNegar model M100P device was used to produce AM samples. The samples were then cut into  $10 \times 10 \times 2$  cm<sup>3</sup> pieces. In order to prepare the surface for the microscope, an electro-etch with 6 volts was applied for 60 s in a solution of 10 g of oxalic acid in 100 ml of water. 0.1 M sulfuric acid solution was operated as a corrosive solution and the amino acid Methionine with a

\*: m.lari@scu.ac.ir



molar mass of 149.21 g/mol and the chemical formula  $C_5H_{11}NO_2S$  made by BioShop Canada with different concentrations were used.

## 2.2. Electrochemical and Structural Tests

Electrochemical tests were performed using KianSharDanesh potentiostat device of RadStat-1A model and an Ag/AgCl-3M/KCl reference electrode. First, an Open Circuit Potential (OCP) test was performed for 10 min and a frequency range of 10 KHz to 50 mHz was utilized to perform the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) test. For microstructure imaging, MeijiTechno IM7200 Optical Microscope (OM) and Tescan Mira3 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) were applied. Also, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) test was used by the German Bestec in a vacuum environment with a pressure of  $10^{-10}$  bar.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Investigation of Initial Microstructure

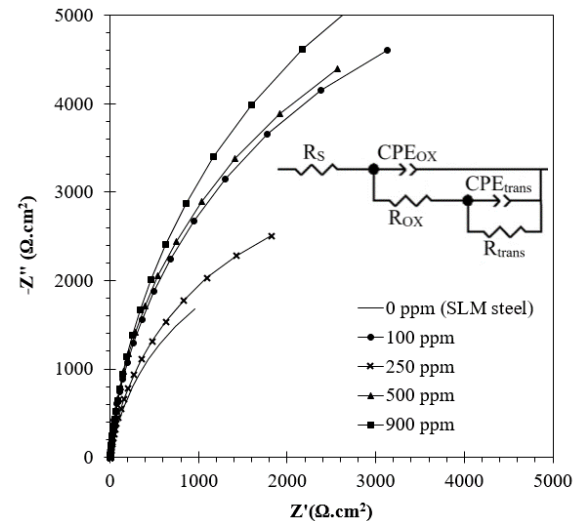
A typical grain size of approximately  $25\ \mu\text{m}$  was observed for the rolled sample, but in the AM sample, it can be seen that the SLM process resulted in the formation of overlapping melt pools with an oval appearance in the structure. The use of laser beam has led to the formation of molten oval pools that could be related to the melting and welding grains in the formation of each layer. This type of microstructure is often present in the SLM process due to its high freezing speed [7].

### 3.2. Evaluation of Electrochemical Test Results

In the OCP test in the presence of an inhibitor, it could be seen that a very suitable inhibition was established. This difference (compared to the sample without inhibitors) indicated more activity of the sample without inhibitors compared to other samples. More positive potential indicated less tendency to corrosion in the presence of inhibitors; which can be considered as a sign of reduced local corrosion [8]. The results of the impedance test and the equivalent circuit are shown in Figure 1. The improvement of resistance to surface transfer (radius increase) due to the addition of inhibitor can be clearly seen.

### 3.3. Investigation of Final Microstructure

Figure 2. shows the backscattered electron images



**Figure 1. Impedance diagram and equivalent circuit of 316L in 0.1 M sulfuric acid solution and different concentrations of methionine.**

of the AM samples without inhibitor and in the presence of 600 ppm methionine inhibitor. The surface roughness has been reduced in the presence of inhibitor. This reduction in the surface roughness can be related to the higher corrosion resistance of the sample with inhibitor. In the figure, the weight percentage of the elements is presented (for points A and B). Oxygen depletion can be observed due to the addition of methionine inhibitor to the solution, indicating the inhibitory effect of methionine and possibly less oxidative phase formation.

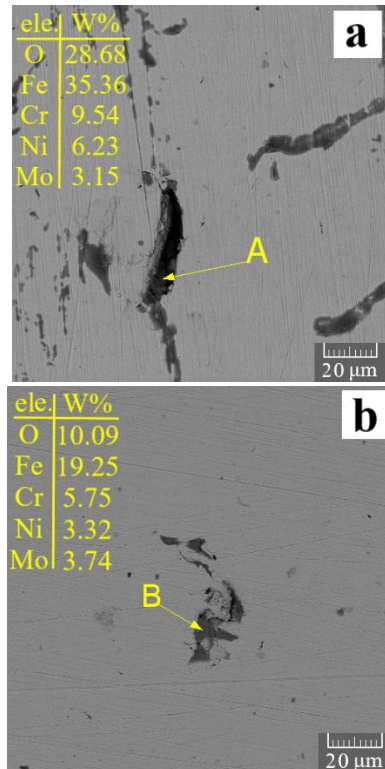
The results of XPS test were evaluated for two AM samples without inhibitor and in the presence of 600 ppm methionine inhibitor. The thickness of the passivator oxide layers was calculated. The higher thickness of the oxide layers of the sample containing the inhibitor (which is about 3 times than that of the sample without the inhibitor) indicated the positive effect of the inhibitor on the formation of these layers and thus the better corrosion resistance of the steel.

## 4. CONCLUSION

A typical grain size of  $25\ \mu\text{m}$  was observed in 316L rolled stainless steel, but the AM steel had an oval shape resulting from the formation of molten pools.

The addition of the inhibitor or methionine increased the OCP. Also, the impedance values with inhibitor were increased (compared to the sample without inhibitor).





**Figure 2.** SEM images with weight percentage of elements, from 316L sample in incremental solution in 0.1 M sulfuric acid solution: a) without inhibitor and b) with 600 ppm methionine inhibitor.

Reduction of surface roughness was observed with methionine inhibitor. The weight percentage of oxygen decreased due to the addition of inhibitors, which was probably a sign of the formation of low oxide phases.

The thickness of the oxide layer was calculated. The thickness of this shell was much higher for the sample with inhibitor than that for the sample without inhibitor.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors appreciate the support of Shahid Chamran University of Ahvaz (Ahvaz, Iran) through grant No. SCU.EM99.31395 on this research.

#### CONFLICT OF INTERESTS

The authors have no conflict of interests to disclose.

#### REFERENCES

1. Khaled, K.F., "Studies of Iron Corrosion Inhibition using Chemical, Electrochemical and Computer Simulation Techniques", *Electrochimica Acta*, Vol.55, No.22, pp.6523–6532, 2010.
2. Patni, N., Agarwal, S., and Shah, P., "Greener Approach towards Corrosion Inhibition", *Chinese Journal of Engineering*, Vol.2013, pp.1–10, 2013.
3. Ghanyl, N.A.A., El-Shenawy, A.E., and Hussien, W.A.M., "The Inhibitive effect of some Amino Acids on the Corrosion Behaviour of 316L Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution", *Modern Applied Science*, Vol.5, No.4, pp.19–29, 2011.
4. Levy, G.N., "The role and future of the Laser Technology in the Additive Manufacturing environment", *Physics Procedia*, Vol.5, pp.65–80, 2010.
5. Li, R., Shi, Y., Wang, Z., Wang, L., Liu, J., and Jiang, W., "Densification behavior of Gas and Water Atomized 316L Stainless Steel Powder during Selective Laser Melting", *Applied Surface Science*, Vol.256, No.13, pp.4350–4356, 2010.
6. Vilaro, T., Colin, C., Bartout, J.D., Nazé, L., and Sennour, M., "Microstructural and Mechanical Approaches of the Selective Laser Melting process applied to a Nickel-Base Superalloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol.534, pp.446–451, 2012.
7. Gu, D., Hagedorn, Y.C., Meiners, W., Meng, G., Batista, R.J.S., Wissenbach, K., and Poprawe, R., "Densification behavior, Microstructure evolution, and Wear Performance of Selective Laser Melting processed Commercially Pure Titanium", *Acta Materialia*, Vol.60, No.9, pp.3849–3860, 2012.
8. Elsener, B., Andrade, C., Gulikers, J., Polder, R., and Raupach, M., "Half-cell Potential measurements—Potential mapping on Reinforced Concrete Structures", *Materials and Structures*, Vol.36, No.7, pp.461–471, 2003.