

رفتار خوردگی فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار- (بدون نیکل) در یک محیط

اسیدی

آرش فتاح الحسینی و سجاد علی زاد

دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد

محسن اسدی اسدآباد

پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، پژوهشکده مواد

(دریافت مقاله: ۹۲/۰۳/۲۴ - پذیرش مقاله: ۹۲/۱۰/۱۴)

چکیده

در این تحقیق، چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار- (بدون نیکل) توسط کوره ذوب القایی تحت خلا تولید شدند. سپس ورق‌هایی از آن به ضخامت ۱۰ میلی‌متر با عملیات‌های نورد گرم متوالی حاصل شد. مطالعات متالوگرافی نشان داد که این فولادها دارای ریزساختار تکفاز آستنیت هستند. رفتار خوردگی این فولادها در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک، توسط آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار با گذشت زمان به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد. همچنین منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار رفتار رویین عالی نشان می‌دهند. **واژگان کلیدی:** فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار- (بدون نیکل)، رفتار خوردگی، اسید سولفوریک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Corrosion behaviour of Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels in an acidic media

A. Fattah-alhosseini and S. Alizad

Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University

M. Asadi Asadabad

Materials Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute

(Received 14 June 2013, accepted 4 January 2014)

Abstract

In this study, four Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels were fabricated by vacuum induction furnace. Then plates with 10 mm thickness were fabricated by hot-rolling. Metallography observations have shown that these steels have a single γ -phase structure. The Corrosion behaviour of these steels in 0.01 M H_2SO_4 solution was investigated using by open-circuit potential, potentiodynamic polarization, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicated that the open-circuit potentials of the four Cr-Mn austenitic steels were found to shift towards positive direction. Also, the potentiodynamic polarization curves suggested that the four Cr-Mn austenitic steels showed excellent passive behaviour.

Keywords: Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steel, Corrosion behavior, Sulphuric acid, Electrochemical impedance spectroscopy.

E-mail for corresponding authors: a.fattah@basu.ac.ir

مقدمه

را حل شدن مستقیم نیکل در مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم دانسته‌اند، لذا کاهش درصد نیکل در فولادهای آستیتی باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی فلز مذاب می‌شود [۵].

همچنین باید توجه داشت که نیکل یک عنصر آلیاژی گران‌قیمت در فولادهای زنگ‌نزن است و جایگزینی آن با عناصر ارزان‌تر مانند منگنز و کربن می‌تواند به‌طور چشم‌گیری قیمت این فولادها را کاهش دهد [۶].

مشکلات فولادهای زنگ‌نزن آستیتی (بخصوص برای کاربرد در نیروگاه‌های تولید انرژی) سبب شده که محققان زیادی درصدد اصلاح ترکیب شیمیایی این دسته از فولادهای زنگ‌نزن برآیند. بر اساس موارد ذکر شده باید عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نیوبیم، مس و آلومینیم از ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن آستیتی حذف شده و با عناصر مناسب دیگر جایگزین شوند [۶]. برای فولادهای زنگ‌نزن آستیتی گروه ۳۰۴، به‌دلیل نبود مولیبدن، مس و آلومینیم، مهم‌ترین مساله جایگزینی نیکل با عناصر مناسب دیگر است. منگنز مهم‌ترین عنصر جایگزین برای نیکل در طراحی فولادهای کم فعال آستیتی است. منگنز نسبت به نیکل از قدرت پایدارسازی آستنیت کم‌تری برخوردار است و از آن‌جا که افزودن بیش از حد منگنز باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی می‌شود، لذا باید از ترکیبی از کربن و منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد [۷-۱۰].

باید در نظر داشت که افزودن بیش از حد کربن به فاز آستنیت باعث تشکیل $M_{23}C_6$ در مرزخانه‌ها و کاهش چقرمگی و مقاومت به خوردگی فولاد می‌شود، لذا باید از ترکیب بهینه‌ای از عناصر کربن و منگنز برای پایدار کردن فاز آستنیت استفاده کرد. همچنین باید تا حد امکان غلظت عناصری که باعث ناپایداری فاز آستنیت می‌شوند، مانند کروم، سیلیسیم، تنگستن، وانادیم و تیتانیم را کم کرد [۱۱].

اصلی‌ترین مشکل استفاده فولادهای زنگ‌نزن آستیتی، پدیده رادیواکتیویته القا^۱ است [۱]. به علت آن که مواد در معرض نوترون‌های پر انرژی فعال می‌شوند، لذا موضوع کاهش رادیواکتیویته مواد در معرض تشعشع یکی از مهم‌ترین مسایل از نقطه‌نظر ایمنی، تعمیر، مدیریت زباله‌ها و آلودگی محیط زیست برای نیروگاه‌ها است [۲]. پدیده رادیواکتیویته القا^۱ در مورد بسیاری از عناصر توسط محققان بررسی شده است. در شکل ۱، زمان لازم برای کاهش نرخ دوز سطح به مقدار $2/5 \text{ mrem.h}^{-1}$ (که در بسیاری از موارد یک سطح ایمن در نظر گرفته می‌شود) برای بعضی از عناصر نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱ در فلوننس نوترونی^۲ 1 MW.y.m^2 ، عناصری مانند سیلیسیم، کربن و بور زمان خنک شدن بسیار کمی را نشان می‌دهند. برای عنصر کروم زمان خنک شدن تقریباً ۱ سال و برای عناصر آهن و تنگستن این زمان حدود ۱۰ سال است. این در حالی است که نیکل در همان مقدار فلوننس نوترونی به زمانی حدود ۱۰۰ سال برای خنک شدن نیاز دارد. زمان خنک شدن برخی عناصر مانند نیوبیم، آلومینیم، مولیبدن و قلع به مقدار فلوننس نوترونی بستگی دارد [۳]. عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نیوبیم، مس، سرب و آلومینیم جزو عناصر با رادیواکتیویته بالا محسوب می‌شوند و حضور آن‌ها در مواد در معرض تشعشع، باعث ایجاد مشکلات رادیواکتیویته می‌شود، لذا غلظت آن‌ها باید تا حد ممکن محدود شود [۴].

فولادهای زنگ‌نزن آستیتی سری ۳۰۰ در برابر بسیاری از محیط‌های خورنده مانند اسیدهای آلی و محیط‌های حاوی یون کلر مقاومت به خوردگی خوبی دارند، اما در برخی از محیط‌ها مانند مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم به‌دلیل حضور نیکل مقاومت به خوردگی خوبی ندارند. بسیاری از محققان دلیل این کاهش مقاومت به خوردگی

¹ Induced radioactivity

² Neutron fluence

مقاومت به خوردگی این فولادها، مطالعات بسیار کمی انجام شده است. هدف از این تحقیق که بخشی از یک طرح جامع برای تولید گروهی از فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار در کشور برای استفاده‌های مورد نظر بوده است [۱۲ و ۱۳]، مقایسه رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در اسید سولفوریک ۰/۱ مولار با یکدیگر و بررسی امکان جایگزینی آن‌ها به جای فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در محیط‌های مشابه است. علت استفاده از اسید سولفوریک به این دلیل است که رفتار خوردگی این فولادها در داخل کشور به طور کامل ناشناخته است و به دلیل این طراحی جدید نیاز بوده است که در محیط‌های مختلف بررسی شود تا دانش فنی مربوط به این فولادها کامل گردد و این که علاوه بر کاربرد خاص، در چه محیط‌های دیگری می‌تواند جایگزین فولاد سری ۳۰۰ با توجه به هزینه کم‌تر تولید شود.

مواد و روش تحقیق

در جدول ۱، ترکیب شیمیایی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار جدید طراحی شده به وسیله روش ذوب القایی نشان داده شده است. برای تولید ورق از این فولادها، عملیات نورد گرم روی شمش‌های ریختگی انجام شد. برای این منظور شمش‌های تولیدی با ضخامت ۴۰ میلی-متر در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه گرم شدند. پس از آن ضخامت ابتدا به ۳۰ و سپس ۲۲ میلی‌متر کاهش یافت. در ادامه ورق‌ها به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم شدند و ضخامت به ۱۸ و در نهایت به ۱۰ میلی‌متر رسانده شدند. پس از سرد شدن در هوا برای حصول یک ساختار همگن، عملیات آنیل انجام شد. به این منظور ابتدا ورق‌ها در دمای ۱۰۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه گرم و سپس در آب کوئنچ شدند.

دلایل بیان شده، باعث شد که در سه دهه اخیر تلاش‌هایی برای طراحی فولادهایی با رادیواکتیویته القایی کم در دنیا و امکان جایگزینی آن‌ها به جای فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰۰ انجام شود. در این میان فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار، بهترین گزینه هستند زیرا ساختار آن‌ها مانند فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰۰ است، در حالی که فولادهایی با زمینه فریتی و یا مارتنزیتی دارای خواص متمایزی (به خصوص مقاومت به خوردگی) نسبت به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰۰ هستند. در طراحی فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار، پس از حذف کردن عناصر نامطلوب، دومین مرحله تعیین ترکیباتی از فولاد است که ساختاری کاملاً آستنیتی داشته باشند و سپس خواص این فولادهای پایه با آلیاژسازی و عملیات حرارتی و مکانیکی بهینه شود [۷-۱۱].

اولین تحقیق در توسعه و گسترش فولادهای مذکور را بلوم^۱ و همکارانش [۹] در ۱۹۸۴ میلادی انجام دادند و نشان دادند که حذف عناصری مانند نیکل، کبالت و نیوبیم و جایگزینی آن‌ها با عنصر منگنز تأثیرات مثبتی خواهد داشت. پس از آن در تحقیقی دیگر در ۱۹۸۶ میلادی پیاتی و شیلر^۲ [۱۰] چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار را طراحی و سپس خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در ادامه تحقیقات، اوکادا^۳ و همکارانش [۳] در ۱۹۸۹ میلادی، فولادهای فریتی کروم- تنگستن‌دار را طراحی و امکان جایگزینی آن‌ها را بررسی و اعلام کردند که برای بهبود تافنس این فولادها باید فریت دلتا از زمینه حذف شود. این تحقیقات توسط محققانی مانند هریس^۴ و همکاران وی [۷] نیز ادامه یافته است.

تاکنون تحقیقات متعددی در مورد طراحی و بهبود خواص مکانیکی و حرارتی فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار انجام شده است اما با وجود اهمیت بسیار زیاد

¹ Bloom

² Piatti and Schiller

³ Okada

⁴ Harries

نتایج و بحث

بررسی ریزساختار با استفاده از نمودار شافلر اصلاح

اصلاح شده و مطالعات متالوگرافی

نمودار شافلر^۱ که در شکل ۲ نشان داده شده است، یکی از روش‌های تعیین پایداری فاز آستنیت و همچنین دیگر فازها مانند فریت و مارتنزیت در فولادهای زنگ‌نزن است. در این نمودار، مناطق پایداری مربوط به هر یک از فازها برحسب مقادیر نیکل و کروم معادل تعیین شده است. روابط ۱ و ۲ روش محاسبه مقادیر نیکل و کروم معادل را برای فولادها نشان می‌دهند [۱۸ و ۱۹]:

$$Ni_e = (Ni) + (Co) + 0.5(Mn) + 0.3(Cu) + 25(N) + (C) \quad (1)$$

$$Cr_e = (Cr) + 2(Si) + 1.5(Mo) + 5(V) + 5.5(Al) + 1.75(Nb) + 1.5(Ti) + 0.75(W) \quad (2)$$

در این روابط، عناصر در داخل پرانتز برحسب درصد وزنی هستند. در تحقیقات کلو^۲ و همکاران وی روی چندین فولاد کروم- منگنزدار، مشخص شد که نمودار شافلر قادر به پیش‌بینی فازهای پایدار در آلیاژهای با مقادیر منگنز بالا نبوده و احتیاج به برخی اصلاحات دارد. اصلاحات انجام شده توسط کلو^۲ و دیگران در نهایت منجر به ابداع نمودار شافلر اصلاح شده برای فولادهای کروم- منگنزدار (حداکثر حاوی ۴۰ درصد منگنز) شد که در شکل ۳ نشان داده شده است [۶].

در جدول ۲ مقادیر کروم و نیکل معادل محاسبه شده با استفاده از روابط ۱ و ۲ برای چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی نشان داده شده است. با توجه به مقادیر نیکل و کروم معادل محاسبه شده در جدول ۲ و همچنین نمودار شافلر اصلاح شده، مشخص می‌شود که ریزساختار تمامی فولادهای تولیدی تکفاز آستنیتی می‌باشد. در شکل ۴ ریزساختار چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی نشان داده شده است. همان‌طور

برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها پس از آماده‌سازی سطحی و اچ توسط محلول (۲۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک + ۱۰۰۰ میلی‌لیتر آب + به ازای هر ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۵ تا ۱ گرم $K_2S_2O_5$) از میکروسکوپ نوری مدل Leica استفاده شد.

برای مقایسه رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی، الکتروود کار تهیه شد. برای این منظور، پس از اتصال سیم مسی روکش‌دار به نمونه‌ها و انجام مانت سرد، عملیات سنباده‌زنی تر تا سنباده ۱۲۰۰ و عملیات چربی‌زدایی انجام شد. سپس نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شسته و پس از خشک کردن با هوای گرم، به‌سرعت تحت آزمون‌های الکتروشیمیایی مربوطه قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکتروودی، یک عدد الکتروود پلاتین به‌عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/ کلرید نقره به‌عنوان الکتروود مرجع انجام شدند. لازم به‌ذکر است که در این پژوهش، تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکتروود مرجع گزارش شده است. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک استفاده شد.

به‌منظور ارزیابی رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به‌مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا به‌حالت پایدار برسد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ روبش پتانسیل برابر با ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [۱۴-۱۶]) و همچنین آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد [۱۷]. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی (حداقل ۳ بار)، از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات Autolab و نرم‌افزار NOVA استفاده شد.

¹ Schaeffler
2 klueh

که در این شکل مشاهده می‌شود این فولادها ساختار به تمامی آستنیتی داشته و یکی از مشخصه‌های ریزساختاری آن‌ها حضور تعداد زیادی دوقلویی آنیل است.

آزمون تغییرات پتانسیل مدار باز

در شکل ۵ تغییرات پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک برحسب زمان نشان داده شده است. همان‌طور که شکل ۵ مشاهده می‌شود در ابتدای غوطه‌وری، پتانسیل چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار به طور سریع کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده انحلال لایه اکسیدی تشکیل شده روی سطح در محیط اسیدی است. اما با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد. این روند برای فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه نیز گزارش شده [۲۰] که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویین و بیش‌تر شدن نقش محافظ‌کننده‌ای آن با گذشت زمان است. همچنین شکل ۵ نشان می‌دهد که پس از گذشت ۱۸۰۰ ثانیه، حالت کاملاً پایدار حاصل شده و انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی امکان‌پذیر است.

آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل ۶ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از غوطه‌وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار رفتار رویین شدن را نشان می‌دهند و محدوده رویین شدن برای هر چهار فولاد آستنیتی تولیدی به‌طور تقریبی در حدود ۱/۱ ولت است. همچنین با مشاهده شکل ۶ آشکار می‌شود که شروع منطقه رویین‌گذرا برای هر چهار فولاد، پتانسیل تقریبی ۰/۸ ولت است که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان شروع به افزایش می‌یابد.

در جدول ۳ مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و همچنین چگالی جریان بحرانی رویین شدن حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک در محدوده 10^{-4} آمپر بر سانتی‌متر مربع است که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی است.

در جدول ۳ مشاهده می‌شود که مقدار چگالی جریان بحرانی رویین شدن فولاد آستنیتی ۳ از سه فولاد دیگر بیش‌تر است. دلیل آن را می‌توان با توجه به شکل ۷ (تاثیر عناصر آلیاژی بر منحنی پلاریزاسیون آندی [۲۱ و ۲۲]) و همچنین اثرات مخرب عنصر منگنز توضیح داد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، افزایش عناصر کروم و وانادیم در ترکیب شیمیایی باعث کاهش چگالی جریان بحرانی آندی و در نتیجه آسانی رویین شدن آلیاژ می‌شوند. با توجه به جدول ۱، مشاهده می‌شود که مقادیر کروم فولاد ۳ از دو فولاد ۱ و ۲ کم‌تر و از فولاد ۴ بیش‌تر است. این در حالی است که مقدار چگالی جریان بحرانی رویین شدن فولاد آستنیتی ۳ از فولاد ۴ نیز بیش‌تر است که دلیل آن مقدار بسیار بیش‌تر عنصر منگنز آن می‌باشد. به‌طور کلی، منگنز مهم‌ترین عنصر جایگزین برای نیکل در طراحی فولادهای آستنیتی است که نسبت به نیکل از قدرت پایدارسازی آستنیت کم‌تری برخوردار است. اما نکته منفی در مورد عنصر منگنز، افزودن بیش از حد آن است که باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی می‌شود [۶-۸]، لذا باید مقداری منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد که کم‌ترین اثرات منفی را بر رفتار خوردگی و رویین شدن داشته باشد. با توجه به توضیحات فوق، دلیل کم‌تر بودن مقدار چگالی جریان بحرانی رویین شدن فولاد آستنیتی ۱ از سه فولاد دیگر نیز مقدار کروم بیش‌تر و منگنز کم است. در شکل ۶ مشاهده می‌شود چگالی

جریان رویین برای فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار ۱، کم-ترین مقدار است. دلیل این مطلب به‌طور مستقیم به مقدار کروم مرتبط می‌شود. با توجه به جدول ۱، فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار ۱ دارای بیش‌ترین مقدار کروم است. همان‌طور که در شکل ۷ نیز مشاهده می‌شود افزودن کروم باعث کاهش چگالی جریان رویین می‌شود [۲۱ و ۲۲].

آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

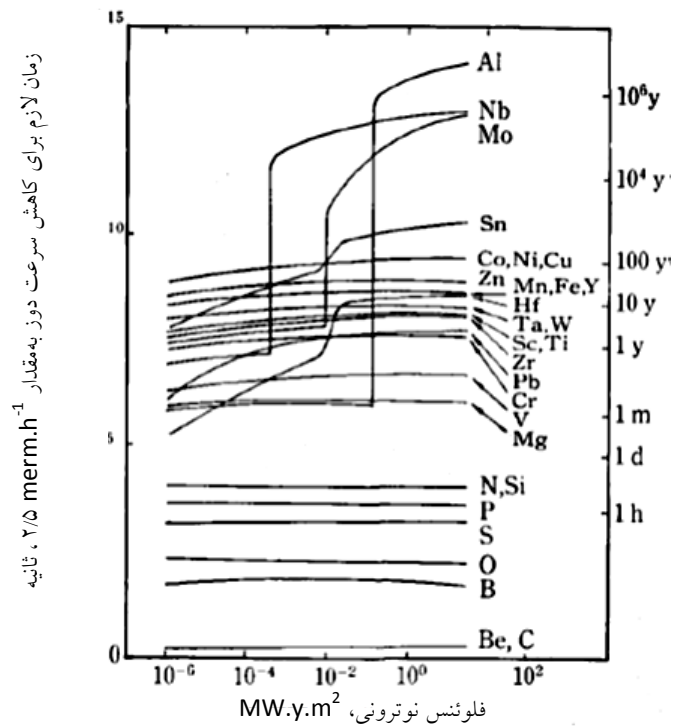
در شکل ۸ منحنی‌های نایکویست (مقادیر امپدانس موهومی برحسب امپدانس حقیقی) حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از غوطه‌وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود چهار منحنی نایکویست دارای رفتار مشابهی هستند و برای آن‌ها می‌توان ۳ ثابت زمانی در نظر گرفت. در ابتدا در محدوده فرکانس‌های بالا، یک نیم حلقه خازنی مشاهده می‌شود. به‌طور کلی اگر مقاومت الکترولیت بسیار زیاد باشد، (مانند محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک) در این صورت پتانسیل جریان متناوب اعمال شده به‌جای این‌که از الکتروود کار عبور کند، مسیر کم مقاومتی را در تجهیزات الکترونیکی می‌یابد و از آن‌جا عبور می‌کند. این مسیرهای کم مقاومت را مسیرهای مزاحم^۱ می‌گویند که باعث ایجاد ثابت‌های زمانی در منحنی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی می‌شوند [۲۳ و ۲۴]. سپس در محدوده فرکانس‌های میانی، یک حلقه خازنی و در ادامه در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار القایی^۲ برای هر چهار منحنی دیده می‌شود [۲۵]. برای مدل‌سازی منحنی‌های نایکویست، از مدار معادل شکل ۹ استفاده شد. در این مدار معادل: R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول، CPE_1 و R_1 المان فاز ثابت^۳ و

مقاومت مربوط به مسیرهای مزاحم، CPE_2 المان فاز ثابت مربوط به فصل مشترک فولاد/ محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، L_{sc} القای مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی و R_{sc} مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول است [۲۶-۲۸]. در شکل ۱۰ نمودارهای نایکویست به همراه نمودارهای به‌دست آمده از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۹ برای چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۰ مشخص است انطباق ایده‌آلی بین داده‌های حاصل از آزمایش و منحنی‌های مدل‌سازی شده مشاهده می‌شود. در جدول ۴ مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۹ و میزان خطای حاصل از مدل‌سازی (χ^2) نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود مهم‌ترین المان، مقاومت انتقال بار است که مقدار آن از ۶۸/۲۵ اهم سانتی‌متر مربع برای فولاد ۱ تا ۸۵/۵۳ اهم سانتی‌متر مربع برای فولاد ۴ متغیر است. همچنین در جدول ۴ مشاهده می‌شود که مقدار مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول بین ۵/۳ تا ۱۷/۸۶ اهم سانتی‌متر مربع تغییر می‌کند. با توجه به شکل ۱۱، مقاومت پلاریزاسیون را می‌توان با دانستن مقادیر مقاومت انتقال بار و مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی به‌دست آورد [۲۸]. با استفاده از جدول ۴ و تفاضل مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی از مقاومت انتقال بار، مشخص می‌شود که مقدار مقاومت پلاریزاسیون برای فولادهای ۱ تا ۴ به‌ترتیب برابر با ۶۳/۰۵، ۶۵/۷، ۶۴/۵۲ و ۶۷/۶۷ اهم سانتی‌متر مربع است و این روند افزایش مقاومت پلاریزاسیون (به جزء برای فولاد ۳) با کاهش چگالی جریان خوردگی نشان داده شده در جدول ۳ نیز مطابقت دارد.

¹ Parasitic pathway

² Induction

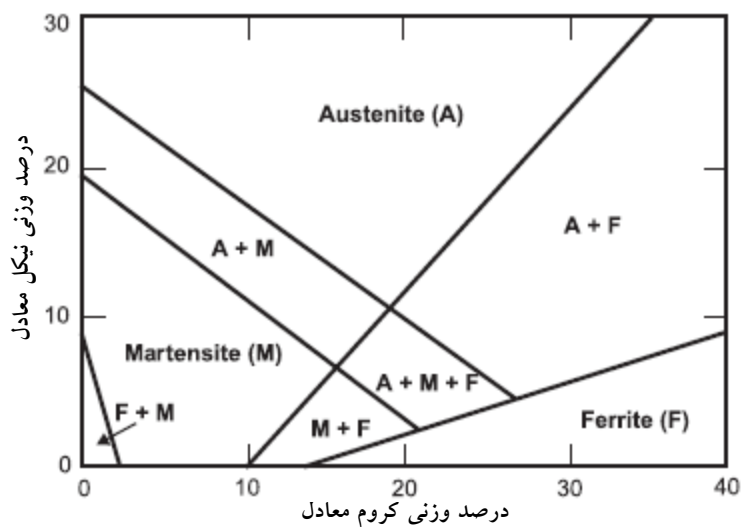
³ Constant phase element



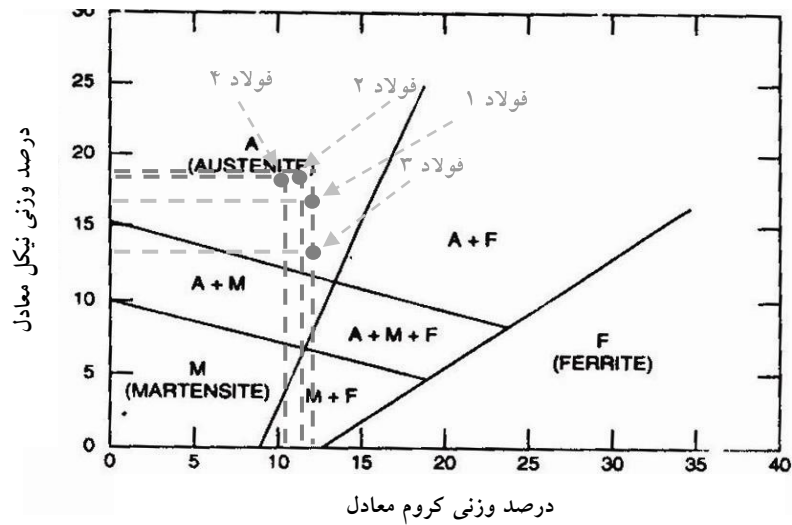
شکل ۱. زمان لازم برای خنک شدن مواد دیواره اول راکتور و کاهش نرخ دوز سطح به مقدار $2/5 \text{ mrem.h}^{-1}$ [۲]

جدول ۱. ترکیب شیمیایی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی برحسب درصد وزنی.

کربن	کروم	منگنز	سیلیسیم	فسفر	گوگرد	وانادیم	تیتانیم	
۰/۲۳۳	۱۲/۶۶	۱۸/۵۴	۰/۰۶۷۶	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۸۷	۰/۰۷۲۱	۰/۰۰۰۳	فولاد کروم- منگنزدار ۱
۰/۲۷۷	۱۱/۹۹	۱۹/۵۸	۰/۱۷۶	۰/۰۰۶۶	۰/۰۱۱۳	۰/۰۵۵۱	۰/۰۰۰۲	فولاد کروم- منگنزدار ۲
۰/۰۵۳	۱۱/۳۱	۲۳/۸۵	۰/۷۷۶	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۹۷	۰/۰۴۷۹	۰/۰۰۰۴	فولاد کروم- منگنزدار ۳
۰/۲۹۴	۱۰/۳۲	۱۸/۲۶	۰/۱۰۳	۰/۰۰۵۵	۰/۰۰۷۷	۰/۰۵۰۱	۰/۰۰۲۰	فولاد کروم- منگنزدار ۴



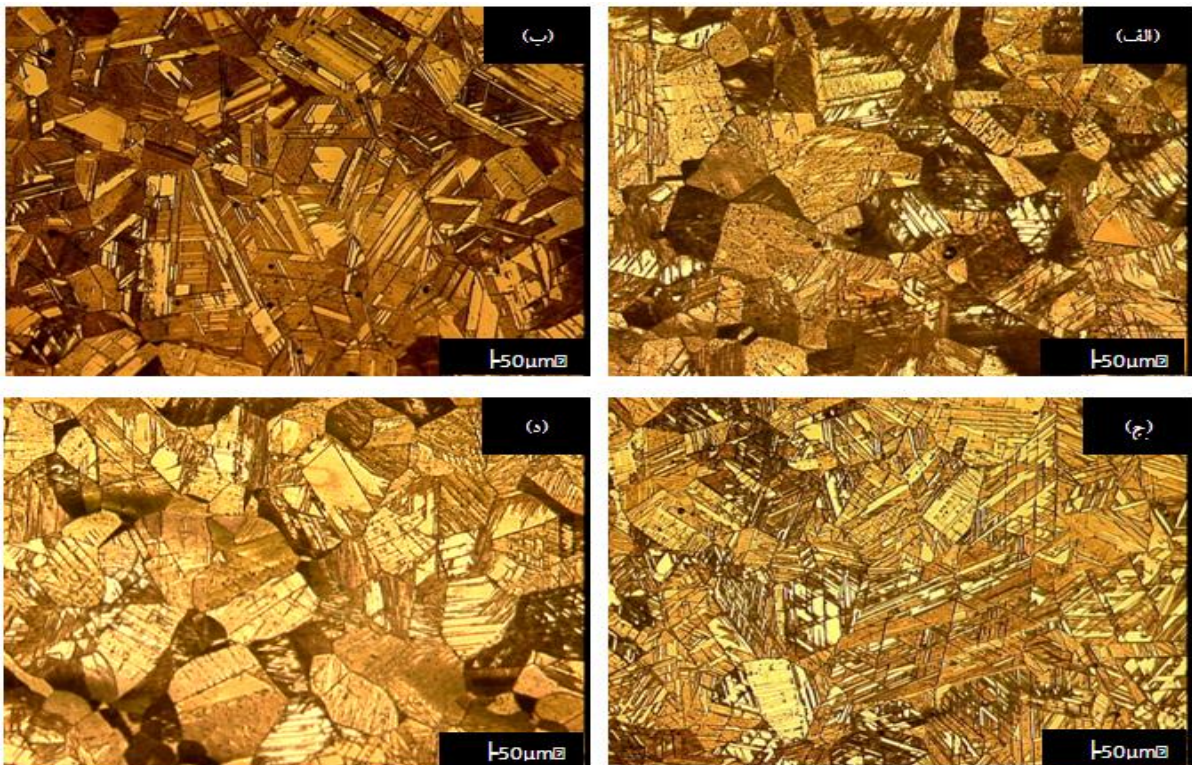
شکل ۲. نمودار شافلر برای فولادهای زنگ‌نزن حاوی کروم- نیکل [۱۸ و ۱۹].



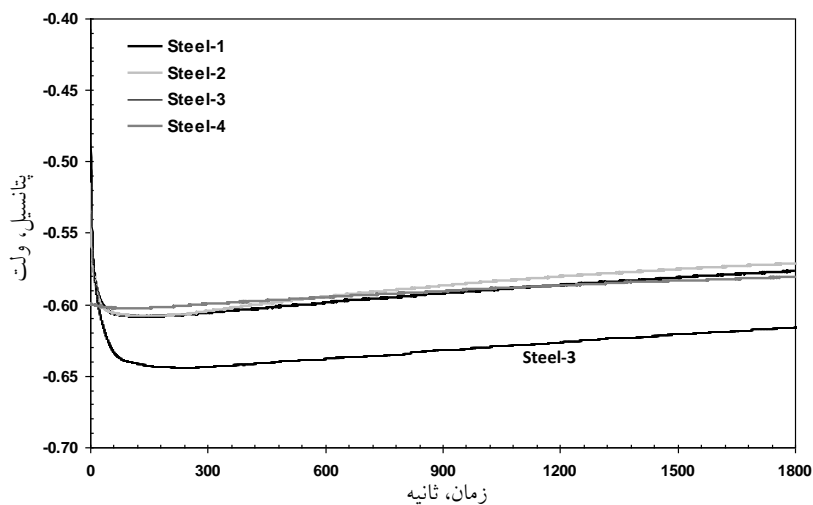
شکل ۳. نمودار شافلر اصلاح شده برای فولادهای حاوی ۱۰ تا ۴۰ درصد منگنز [۶].

جدول ۲. مقادیر کروم و نیکل معادل محاسبه شده برحسب درصد وزنی با استفاده از روابط ۱ و ۲.

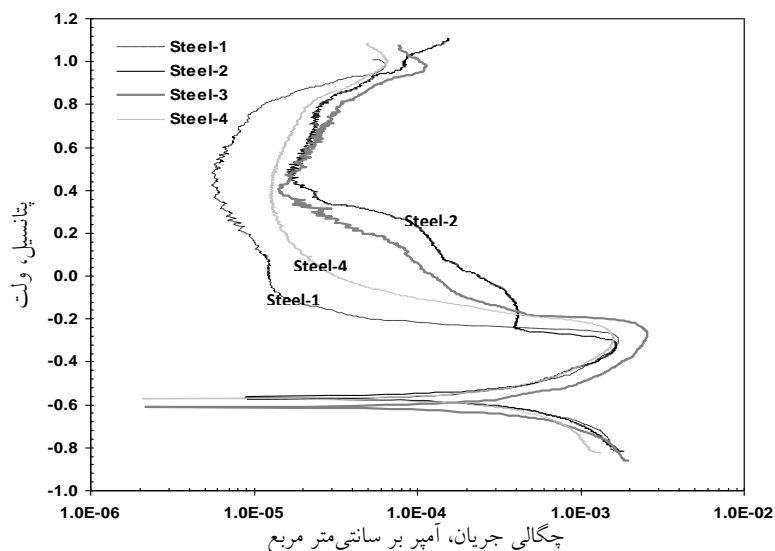
فولاد کروم- منگنزدار ۱	فولاد کروم- منگنزدار ۲	فولاد کروم- منگنزدار ۳	فولاد کروم- منگنزدار ۴	
۱۲/۸۱	۱۲/۳۴	۱۲/۸۶	۱۰/۵۳	کروم معادل
۱۶/۲۶	۱۸/۱۱	۱۳/۵۲	۱۷/۹۵	نیکل معادل



شکل ۴. ریزساختار نوری چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در بزرگنمایی ۲۰۰: (الف) فولاد کروم- منگنزدار ۱، (ب) فولاد کروم- منگنزدار ۲، (ج) فولاد کروم- منگنزدار ۳ و (د) فولاد کروم- منگنزدار ۴.



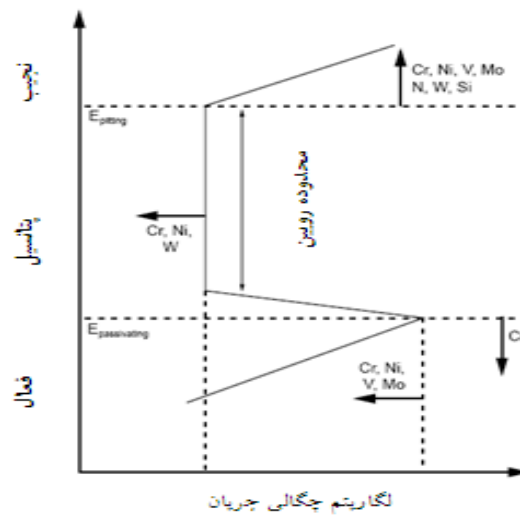
شکل ۵. منحنی‌های تغییرات پتانسیل مدار باز فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک.



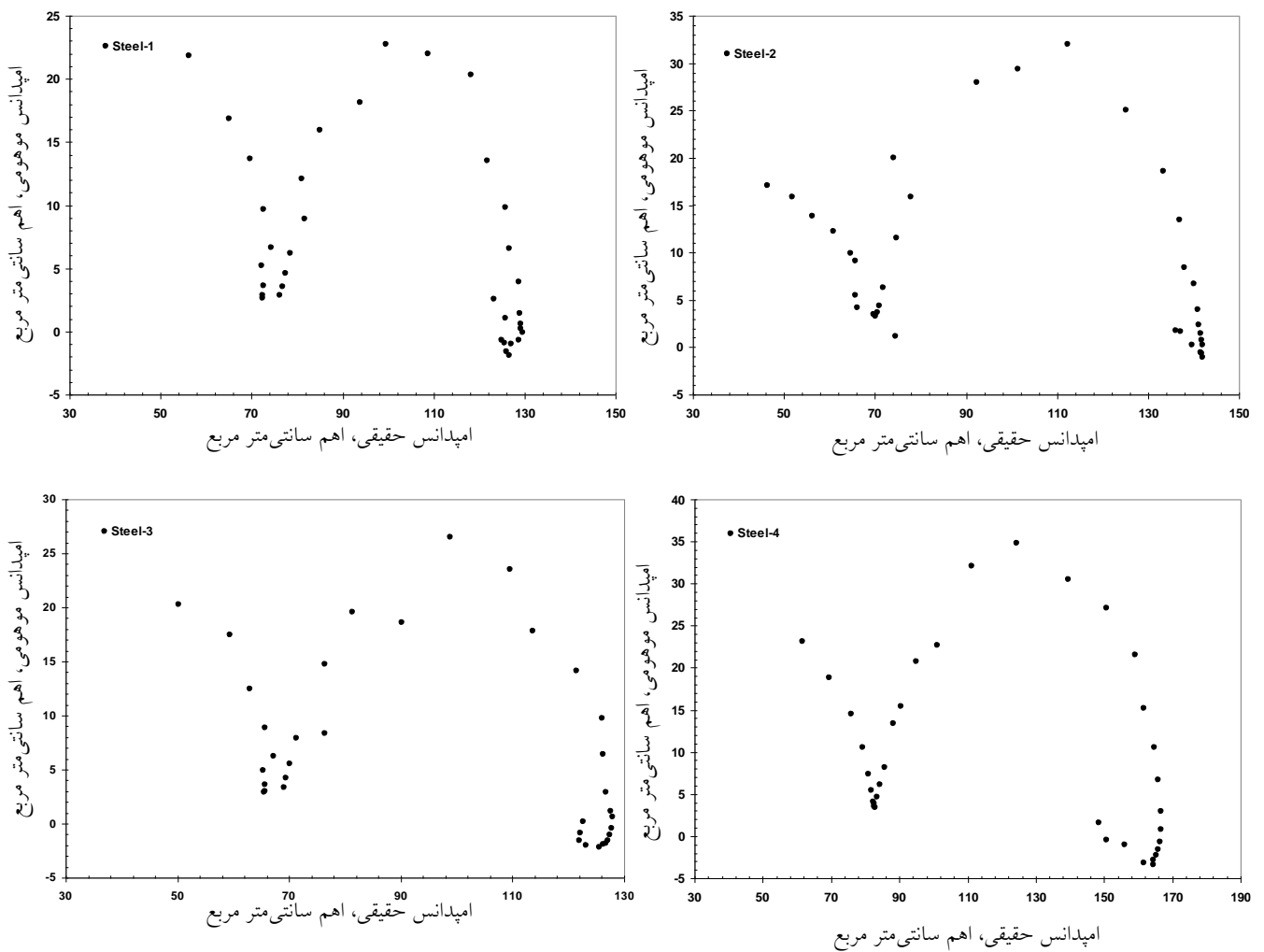
شکل ۶. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

جدول ۳. مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و همچنین چگالی جریان بحرانی روپین شدن چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار.

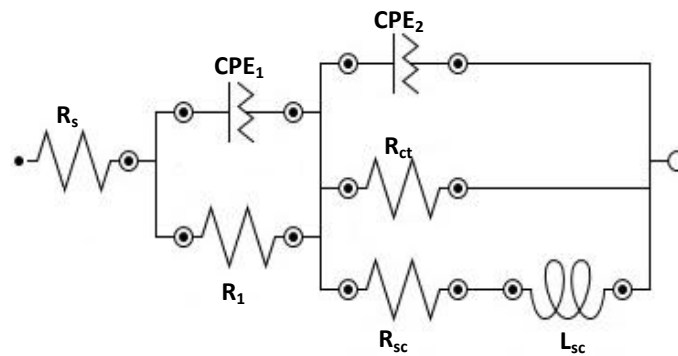
چگالی جریان خوردگی	چگالی جریان بحرانی روپین شدن	پتانسیل خوردگی	پتانسیل روپین شدن	پتانسیل شکست لایه روپین (ولت)
(آمپر بر سانتی‌متر مربع)	(آمپر بر سانتی‌متر مربع)	(ولت)	(ولت)	
$2/1 \times 10^{-4}$	$1/80 \times 10^{-3}$	-۰/۵۶	-۰/۳۱۵	۰/۷۹۸
$1/9 \times 10^{-4}$	$1/85 \times 10^{-3}$	-۰/۵۷	-۰/۳۲۰	۰/۷۹۳
$1/8 \times 10^{-4}$	$2/75 \times 10^{-3}$	-۰/۶۱	-۰/۲۸۲	۰/۷۸۵
$1/7 \times 10^{-4}$	$1/81 \times 10^{-3}$	-۰/۵۸	-۰/۳۰۵	۰/۷۸۳



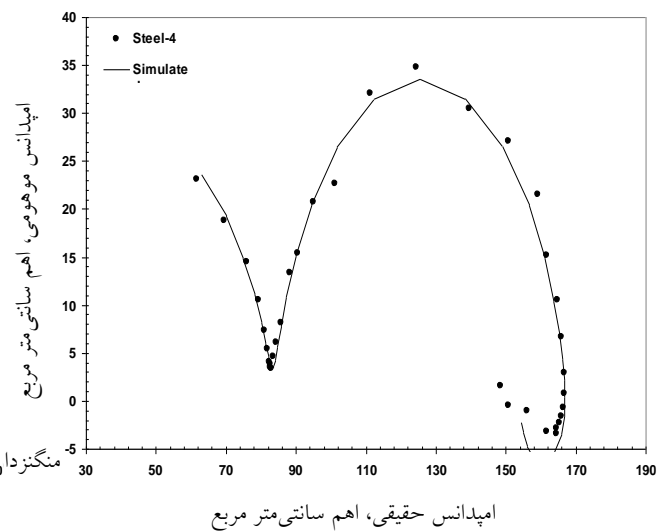
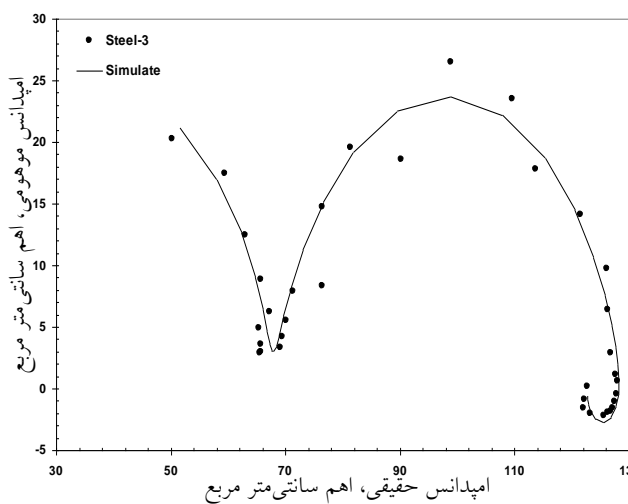
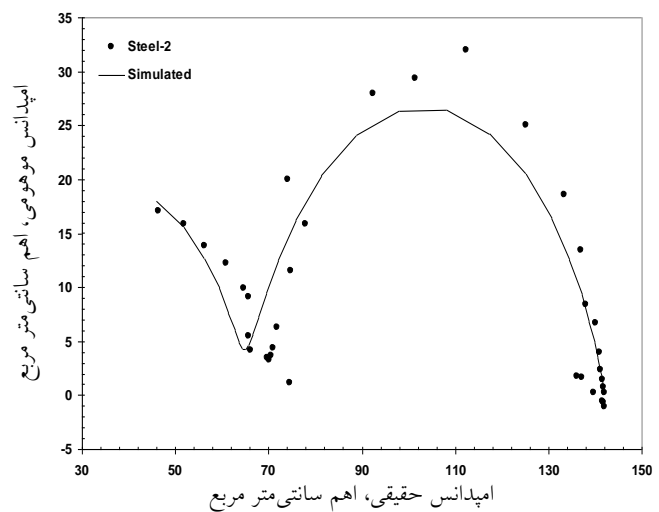
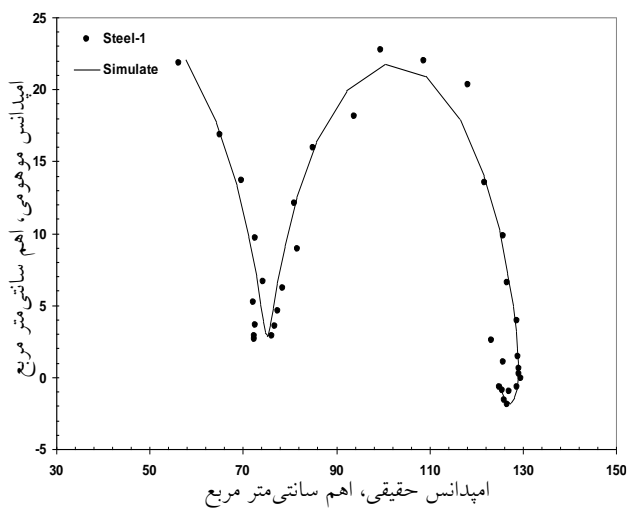
شکل ۷. تاثیر عناصر آلیاژی بر منحنی پلاریزاسیون آندی فلزاتی با قابلیت رویین شدن [۲۱ و ۲۲].



شکل ۸. منحنی‌های نایکویست فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.



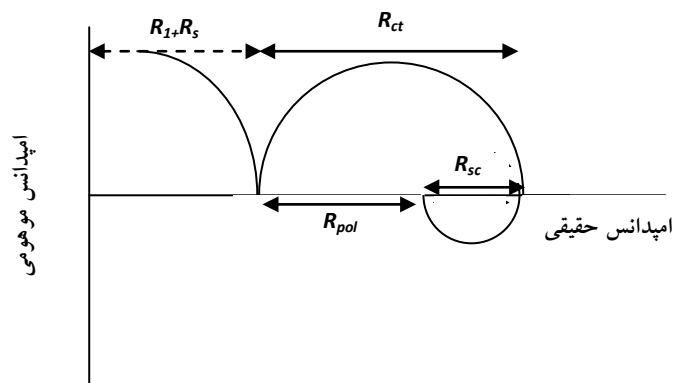
شکل ۹. مدار معادل مناسب برای مدل‌سازی منحنی‌های نایکویست فولادهای آستنیی کروم- منگنزدار تولیدی [۲۴-۲۶].



شکل ۱۰. منحنی‌های نایکویست فولادهای آستنیی کروم- منگنزدار و منحنی‌های حاصل از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۹.

جدول ۴. مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۹.

	فولاد کروم- منگنزدار ۱	فولاد کروم- منگنزدار ۲	فولاد کروم- منگنزدار ۳	فولاد کروم- منگنزدار ۴
$R_s (\Omega \text{ cm}^2)$	۸/۱	۱۰/۸	۱۰/۵	۸/۹
$R_1 (\Omega \text{ cm}^2)$	۷۷/۲۸	۵۳/۹۵	۵۷/۱۶	۸۴/۳۷
$Y_{1dl} (\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1})$	۱۱۷/۲۰	۰/۳۵۹	۰/۰۰۷	۱۵۷/۲
n_1	۰/۸۵۵	۰/۷۸۲	۰/۸۸۵	۰/۸۵۵
$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	۶۸/۳۵	۷۱/۸۶	۷۳/۰۹	۸۵/۵۳
n_2	۰/۸۰۴	۰/۷۶۹	۰/۸۴۰	۰/۸۰۵
$Y_{2dl} (\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1})$	۰/۱۶۶	۲۲۴/۳۵	۱۵۵/۳۶	۰/۰۰۲
$R_{sc} (\Omega \text{ cm}^2)$	۵/۳	۶/۱۶	۸/۵۷	۱۷/۸۶
$L_{sc} (\text{kH cm}^2)$	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۸۷	۱/۶۱
χ^2	۰/۰۱۱	۰/۱۲۶	۰/۰۱۴	۰/۰۱۱



شکل ۱۱. محاسبه مقاومت پلاریزاسیون برای مدار معادل شکل ۹ [۲۶].

۳) نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مشخص کرد که چگالی جریان خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در محدوده 10^{-4} آمپر بر سانتی‌متر مربع است که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی است.

۴) هم‌نین نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک، دارای رفتار روئین عالی مانند فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی هستند.

۵) دلیل بیش‌تر بودن مقدار چگالی جریان بحرانی روئین شدن فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار ۳ از سه فولاد دیگر، مقدار منگنز بیش‌تر و کروم کم است.

نتیجه‌گیری

۱) مقادیر نیکل و کروم معادل و همچنین نمودار شافلر اصلاح شده نشان داد که ریزساختار چهار فولادهای کروم- منگنزدار تولیدی، تکفاز آستنیت است و تصاویر متالوگرافی نیز تکفاز آستنیت را نشان داد.

۲) تغییرات پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک نشان داد که با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز آن‌ها مانند فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی ابتدا کاهش و سپس به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد.

منابع

1. D. S. Bae, S. H. Nahm, H. M. Lee, H. Kinoshita, T. Shibayama and H. Takahashi, *Effect of electron-beam irradiation temperature on irradiation damage of high Mn-Cr steel*, Journal of Nuclear Materials, 329(2004) 1038-1042.
2. Y. Hosoi, *Recent research and development materials in japan of reduced activation ferrous*, ISIJ International, 30(1990) 917-926.
3. M. Okada, T. Noda and F. Abe, *On the development of low activation materials for fusion reactors*, Journal of Nuclear Materials, 169(1989) 249-256.
4. R. E. Klueh, D. S. Gelles, M. Okada and N. H. Packan, *Reduced activation materials for fusion reactors*, ASTM STP 1047, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, (1990) 30-46.
5. P. Fenici, D. Boerman, V. Coen, E. Lang, C. Ponti and W. Schule, *Properties of Cr-Mn austenitic stainless steels for fusion reactor applications*, Nuclear Engineering and Design/Fusion, 1(1984) 167-183.
6. R. L. Klueh, P. J. Masiaasz and E. H. Lee, *Manganese as an austenite stabilizer in Fe-Cr-Mn-C steels*, Materials Science and Engineering A, 102(1988) 115-124.
7. D. R. Harries, G. J. Butterworth, A. Hishinuma and F.W. Wiffen, *Evaluation of reduced-activation options for fusion materials development*, Journal of Nuclear Materials, 191(1992) 92-99.
8. M. Foldeaki and H. Ledbetter, *Magnetic properties of Cr-Mn austenitic stainless steels*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 110(1992) 185-196.
9. E. E. Bloom, R. W. Conn, J. W. Davis, R. E. Gold, R. Little, K. R. Schultz, D. L. Smith and F. W. Wiffen, *Low activation materials for fusion applications*, Journal of Nuclear Materials, 122(1984) 17-26.
10. G. Piatti and P. Schiller, *Thermal and mechanical properties of Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels for fusion reactor application*, Journal of Nuclear Materials, 141(1986) 417-426.
11. M. Onozuka, T. Saida, S. Hirai, M. Kusuhashi, I. Sato and T. Hatakeyama,

۶) نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که چهار منحنی نایکویست دارای رفتار مشابهی شامل ۳ ثابت زمانی هستند. در ابتدا در محدوده فرکانس‌های بالا، یک نیم حلقه خازنی مشاهده می‌شود که ناشی از ایجاد مسیرهای مزاحم است. سپس در محدوده فرکانس‌های میانی، یک حلقه خازنی و در ادامه در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار القایی دیده می‌شود.

۷) نتایج مدل‌سازی طیف‌های امپدانس در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک نشان داد که مقاومت پلاریزاسیون از فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار ۱ تا ۴ افزایش می‌یابد و این روند با کاهش چگالی جریان خوردگی به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مطابقت دارد.

- Low-activation Mn-Cr austenitic stainless steel with further reduced content of long-lived radioactive elements*, Journal of Nuclear Materials, 255(1998) 128-138.
۱۲. اسماعیل زاده مهدیه، اسدی اسدآباد محسن، عبدالله پور حسن، بررسی اثر کربن بر ریزساختار و خواص مکانیکی فولادهای جدید آستنیتی Cr-Mn، اولین همایش بین المللی و ششمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران، ۱۳۹۱.
۱۳. محمودی نیا مهدی، خیراندیش شهرام، اسدی اسدآباد محسن، مقایسه ریزساختار و خواص مکانیکی فولاد 316L و فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار، اولین همایش بین المللی و ششمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و انجمن علمی ریخته گری ایران، ۱۳۹۱.
14. I. Betova, M. Bojinov, A. Englund, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Makela, T. Saario and G. Sundholm, *Contact electric impedance and resistance studies of the conduction mechanism in passive films on ferrous alloys*, Electrochim Acta, 46(2001) 3627-3640.
15. M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, T. Saario and G. Sundholm, *Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions*, Electrochim Acta, 44(1998) 247-261.
16. I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, K. Makela, P. Pohjanne and T. Saario, *The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure*, Corrosion Science, 44(2002) 2675-2697.
17. J. Zhao and G. Chen, *The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution*, Electrochimica Acta, 69(2012) 247-255.
18. A. J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1996.
19. *ASM Handbook*, 9th Ed. Vol. 3, *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2003.
20. G. Ruhi, O. P. Modi and I. B. Singh, *Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol-gel alumina coatings in chloride containing acidic environments*, Corrosion Science, 51(2009) 3057-3063.
21. P. R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill Company, (2000).
22. N. Perez, *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer Academic Publishers, (2004).
23. S. Chechirlian, P. Eichner, M. Keddani, H. Takenouti and H. Mazille, *A specific aspect of impedance measurements in low conductivity media. Artefacts and their interpretations*, Electrochimica Acta, 35 (1990) 1125-1131.
24. W. S. Tait, *An Introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists*, (1994).
25. A. A. Hermas and M. S. Morad, *A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions*, Corrosion Science, 50(2008) 2710-2717.
26. M. Bojinov, *The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions*, Electrochimica Acta, 42(1997) 3489-3498.
27. M. Bojinov, *Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions*, Journal of Solid State Electrochemistry, 1(1997) 161-171.
28. D. A. Harrington and P. van den Driessche, *Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy*, Electrochimica Acta, 56(2011) 8005-8013.