

بررسی رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار باروش موت-شاتکی و طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آرش فتاح الحسینی*، امیر عابدی^۱، فرنوش شیرسلیمی^۲

^۱ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا

^۲ استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

^۳ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی

* نویسنده مسئول: a.fattah@basu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۲/۰۸ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۷/۰۱

چکیده:

در این تحقیق، دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار- (بدون نیکل) توسط کوره ذوب القایی تحت خلا تولید شد. سپس ورق‌هایی از آن به ضخامت ۱۰ میلی‌متر با عملیات‌های نورد گرم متوالی حاصل شد. رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، توسط آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و موت-شاتکی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار با گذشت زمان به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد. هم‌چنین منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار رفتار روین قابل قبولی را ارائه می‌دهند. آزمون‌های موت-شاتکی آشکار ساخت که رفتار نیمه‌هادی لایه روین دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار از نوع n - و نوع p - می‌باشد. هم‌چنین آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که چگالی دهنده‌های الکترونی در محدوده 10^{21} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارد.

کلمات کلیدی: فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار، رفتار الکتروشیمیایی، آزمون موت-شاتکی، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

Electrochemical behaviour investigation of two Cr-Mn austenitic steels in 0.1 M H₂SO₄ solution by Mott-Schottky analysis and EIS

A. Fattah-alhosseini^{1*}, A. Abedi², F. Shirsalimi³

¹ Assistance Professor, Faculty of Engineering, Bu-Ali Sina University.

² Assistance Professor, Department of mechanical Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University

³ M.Sc. Student, Department of mechanical Engineering, Shahid Rajaei Teacher Training University

* Corresponding Author: a.fattah@basu.ac.ir

Submission: 2013,04,28 Acceptance: 2013,09,23

Abstract:

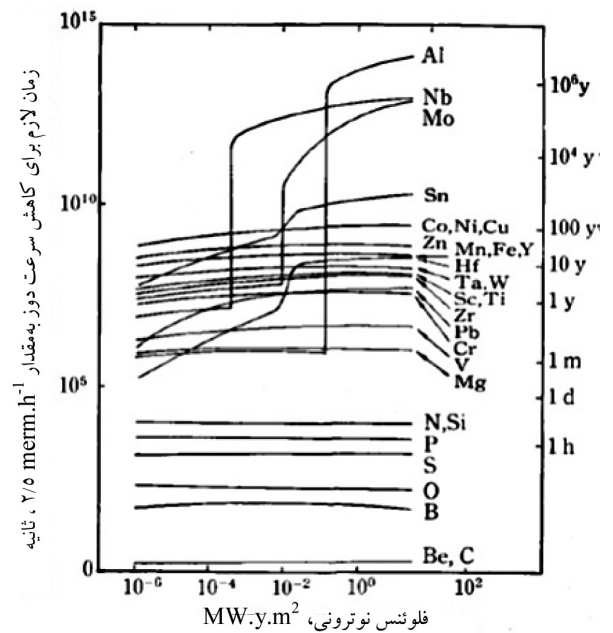
In this study, two Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels were fabricated by vacuum induction furnace. Then plates with 10 mm thickness were fabricated by hot-rolling. Electrochemical behaviour of two Cr-Mn steels in 0.1 M H₂SO₄ solution was investigated by open-circuit potential, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and Mott-Schottky analysis. The results indicated that the open-circuit potentials of two Cr-Mn austenitic steels were found to shift towards positive direction. Also, the potentiodynamic polarization curves suggested that two Cr-Mn austenitic steels showed comparable passive behaviour. Mott-Schottky analysis revealed that the passive films formed on two Cr-Mn austenitic steels behave as n-type and p-type semiconductors. Also, Mott-Schottky analysis indicated that the donor densities are in the range of 10²¹ cm⁻³.

Keywords: Cr-Mn austenitic steel; Electrochemical behaviour; Mott-Schottky analysis; Electrochemical impedance spectroscopy.

۱- مقدمه

اصلی‌ترین مشکل استفاده فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی در صنایع نیروگاهی، رادیواکتیویته القا (Induced radioactivity) عناصر است. به علت این که مواد در معرض نوترون‌های پراثری فعال می‌شوند، لذا موضوع کاهش رادیواکتیویته آن‌ها در معرض تشعشع یکی از مهم‌ترین مسائل از نقطه نظر ایمنی، تعمیر، مدیریت زیاده‌ها و آلودگی محیط زیست است [۱ و ۲].

پدیده رادیواکتیویته القا 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 [۲].



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].

با توجه به شکل ۱ در فلوننس نوترونی (Neutron fluence)، MW.y.m^2 ، عناصری مانند سیلیسیم، کربن و بور زمان خنک شدن خیلی 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 نیویم، آلومینیم، مولیبدن و قلع به مقدار

فلوننس نوترونی بستگی دارد [۲ و ۳]. عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نیویم، مس، سرب و آلومینیم جز 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 آستنیتی در برابر بسیاری از محیط‌های خوردنده 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 به دلیل حضور نیکل مقاومت به خوردگی خوبی ندارند. بسیاری از محققان دلیل این کاهش مقاومت به خوردگی را حل شدن مستقیم نیکل در مذاب فلزات سدیم، قلع و لیتیم دانسته‌اند، لذا کاهش درصد نیکل در فولادهای آستنیتی 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 آستنیتی، به‌خصوص برای کاربرد در نیروگاه‌های تولید انرژی، سبب شده که تحقیقات زیادی برای اصلاح ترکیب شیمیایی آن‌ها انجام شود که هدف اصلی حذف عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نیویم، مس و آلومینیم از ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی و جایگزینی با عناصر مناسب بوده است [۶].

در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی گروه Cr ۳۰۴، به دلیل نبود مولیبدن، مس و آلومینیم، مهم‌ترین مساله جایگزینی نیکل با عناصر مناسب دیگر است. منگنز مهم‌ترین عنصر جایگزین برای نیکل در طراحی فولادهای کم‌فعال آستنیتی است. منگنز نسبت به نیکل از قدرت پایدارسازی آستنیت کم‌تری برخوردار است اما افزودن بیش از حد منگنز باعث کاهش مقاومت به خوردگی و آسانی تشکیل ترکیبات بین‌فلزی می‌شود [۸-۶]. هم‌چنین افزودن بیش از حد کربن به فاز آستنیت، باعث تشکیل M_{23}C_6 در مرز دانه‌ها و کاهش چقرمگی و مقاومت به خوردگی فولاد می‌شود. در نتیجه باید از ترکیب مناسبی از کربن و منگنز برای پایدارسازی فاز آستنیت استفاده کرد. علاوه بر نکات فوق، باید توجه داشت که تا حد امکان غلظت عناصری

برای این منظور، پس از اتصال سیم مسی روکش دار به نمونه‌ها به شکل مکعب با وجوه ۱ سانتی متر 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، به سرعت تحت آزمون‌های الکتروشیمیایی مربوطه قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی، یک عدد الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع انجام شدند. لازم به ذکر است که در این پژوهش، تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکتروود مرجع گزارش شده است. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک با دمای 25 ± 1 درجه سلسیوس استفاده شد.

به منظور ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا به حالت پایدار برسد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ رویش پتانسیل برابر با ۱ میلی‌ولت بر ثانیه [۱۲-۱۰]) و هم‌چنین آزمون‌های طیف‌سنجی امیدانسنجی الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت انجام شد [۱۳].

جهت بررسی خواص نیمه‌هادی و تعیین نوع لایه رویین تشکیل شده روی سطح دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی، آزمون موت-شاتکی انجام شد. برای انجام آزمون موت-شاتکی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شد تا به حالت پایدار برسد و سپس با نرخ رویش ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه، تغییرات ظرفیت خازنی برحسب پتانسیل اعمالی از پتانسیل ۰/۸ تا ۰/۲- ولت رسم شد. برای انجام تمام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات میکرو اتولب و نرم‌افزار نووا استفاده شد و برای اطمینان از نتایج، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

که باعث ناپایداری فاز آستنیت می‌شوند، مانند کروم، سیلیسیم، تنگستن، وانادیم و تیتانیم را کم کرد [۹]. تحقیقات گوناگونی در مورد تولید و آلیاژسازی فولادهای آستنیتی کروم-منگنزدار انجام شده است، در حالی که رفتار خوردگی و الکتروشیمیایی آن‌ها کم‌تر مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این تحقیق مقایسه رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار (بدون نیکل) تولیدی در محلول سولفوریک اسید ۰/۱ مولار با یکدیگر است. با توجه به دقت بالای طیف‌سنجی امیدانسنجی الکتروشیمیایی در تحلیل سازوکارهای الکتروشیمیایی، از این آزمون برای بررسی رویین شدن دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار نیز در شرایط پتانسیل مدار باز استفاده شده است. هم‌چنین برای بررسی رفتار نیمه‌هادی لایه رویین تشکیل شده، آزمون موت-شاتکی نیز انجام شد.

۲- مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار جدید طراحی شده به وسیله روش ذوب القایی، که با استفاده از دستگاه اسپکترومتری نشری WAS با دقت ۰/۰۰۱ درصد وزنی تعیین شد، در جدول ۱ نشان داده شده است. برای تولید ورق از شمش‌های ریختگی، عملیات نورد گرم روی شمش‌ها انجام شد. برای این منظور شمش‌های تولیدی با ضخامت ۴۰ میلی‌متر در دمای ۱۲۰۰ درجه سلسیوس 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 سلسیوس 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 سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه گرم و سپس در آب کوئنچ شدند. برای مقایسه رفتار الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار تولیدی، الکترودهای کار با سطح مقطع ۱ سانتی‌متر مربع تهیه شد.

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

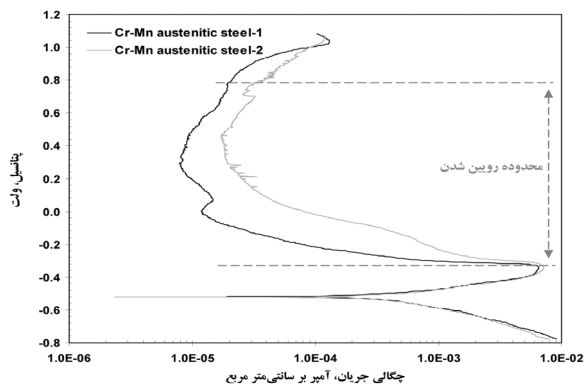
کربن	کروم	منگنز	سیلیسیم	فسفر	گوگرد	وانادیم	تیتانیم
۰/۲۳۳	۱۲/۶۶	۱۸/۵۴	۰/۰۶۷۶	۰/۰۰۶	۰/۰۰۹	۰/۰۷۲	۰/۰۰۰۳
۰/۲۹۴	۱۰/۳۲	۱۸/۲۶	۰/۱۰۳	۰/۰۰۶	۰/۰۰۸	۰/۰۵۰	۰/۰۰۲۰

۳- نتایج و بحث

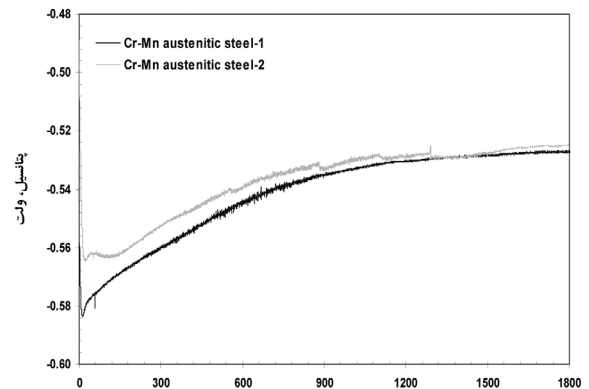
۳-۱- تغییرات پتانسیل مدار باز

در شکل ۲ تغییرات پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز در تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بر حسب زمان نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود در ابتدای غوطه وری، پتانسیل دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز در به طور سریع کاهش می یابد که نشان دهنده انحلال لایه اکسیدی تشکیل شده روی سطح در محیط اسیدی است. اما با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت انتقال می یابد. این روند برای فولادهای زنگ نزن آستنیتی در محیط های اسیدی مشابه نیز گزارش شده که نشان دهنده تشکیل لایه رویین و بیش تر شدن نقش محافظ کننده ای آن با گذشت زمان است [۱۴]. هم چنین شکل ۲ نشان می دهد که پس از گذشت ۳۰ دقیقه قرار گیری الکترودهای کار در محلول، حالت کاملاً پایدار حاصل شده است.

آستنیتی کروم-منگنز در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید بعد از غوطه وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز در تولیدی دارای رفتار رویین می باشند و محدوده رویین شدن برای هر دو فولاد آستنیتی تولیدی به طور تقریبی در حدود ۱/۱ ولت است. هم چنین با مشاهده شکل ۳ آشکار می شود که شروع منطقه رویین گذرا برای هر دو فولاد، پتانسیل تقریبی ۰/۸ ولت است که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان شروع به افزایش می یابد.



شکل ۳- منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی ولت در ثانیه).



شکل ۲- منحنی های تغییرات پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک.

در جدول ۲ مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و هم چنین چگالی جریان بحرانی رویین شدن حاصل از منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود چگالی جریان خوردگی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز در تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک در محدوده 10^{-4} آمپر بر سانتی متر مربع است که نشان دهنده مقاومت به خوردگی مناسب آن ها در این محیط اسیدی است.

۳-۲- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۳ منحنی های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک دو فولاد

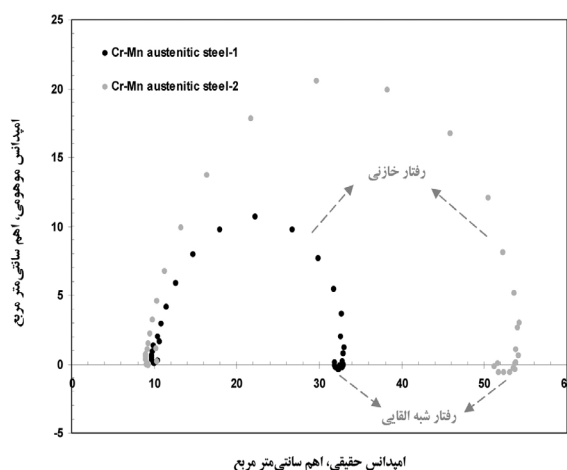
جدول ۲- مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و هم چنین چگالی جریان بحرانی رویین شدن دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ مولار.

چگالی	چگالی جریان	پتانسیل	پتانسیل	پتانسیل
جریان	بحرانی	خوردگی	رویین شدن	شکست لایه
خوردگی	رویین شدن	(ولت)	اولیه	رویین
(آمپر بر سانتی متر مربع)	(آمپر بر سانتی متر مربع)		(ولت)	(ولت)
$4/3 \times 10^{-4}$	$6/43 \times 10^{-3}$	-۰/۵۱۸	-۰/۳۲۵	۰/۷۹۹
$4/1 \times 10^{-4}$	$6/۸۵ \times 10^{-3}$	-۰/۵۲۳	-۰/۳۲۰	۰/۷۸۳

و نادیم باعث افزایش پتانسیل شکست و در نتیجه افزایش محدوده روین شدن می شوند [۱۵ و ۱۶].

۳-۳- طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

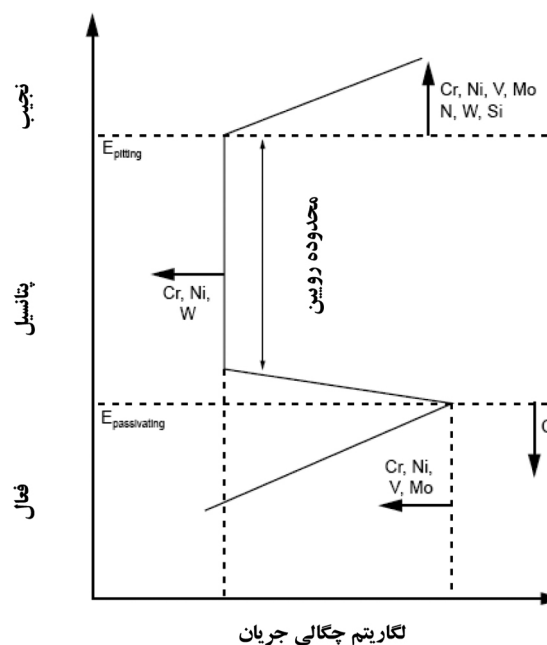
در شکل ۵ منحنی های نایکویست حاصل از طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید بعد از غوطه وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود دو منحنی نایکویست دارای رفتار مشابهی هستند. در ابتدا در محدوده بسامدهای بالا و میانی، یک حلقه خازنی و در ادامه در چند بسامد انتهایی، یک رفتار شبه القایی برای هر دو منحنی مشاهده می شود [۱۷].



شکل ۵- منحنی های نایکویست دو فولاد آستنیتی کروم-منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

به طور کلی یک پدیده الکتروشیمیایی را می توان با به دست آوردن معادله امپدانس آن مطالعه کرد. به طور نوعی، طیف امپدانس به کمک مداری متشکل از مقاومت، خازن و القاگر مدل سازی و سپس طیف تجربی مورد نظر با آن تطبیق داده می شود و به این ترتیب مقادیر المان های مدار معادل به دست می آید. سپس این مقادیر به پدیده ای شیمیایی- فیزیکی ارتباط داده می شود تا ثابت شود که مدار معادل حاصله، نمایش قابل قبولی از پدیده های در حال اتفاق است. برای مدل سازی منحنی های نایکویست شکل ۵، از مدار معادل شکل ۶ استفاده شد. در این مدار: CPE المان فاز ثابت مربوط به فصل

در جدول ۲ مشاهده می شود که چگالی جریان بحرانی روین شدن فولاد آستنیتی اول از فولاد دوم کم تر است. دلیل آن را می توان با توجه به شکل ۴ (تاثیر عناصر آلیاژی بر منحنی پلاریزاسیون آندی [۱۵ و ۱۶]) توضیح داد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، افزایش عناصر کروم و وانادیم در ترکیب شیمیایی باعث کاهش چگالی جریان بحرانی آندی و در نتیجه آسانی روین شدن آلیاژ می شوند. با توجه به جدول ۱، مشاهده می شود که مقادیر کروم و وانادیم فولاد آستنیتی اول نسبت به فولاد آستنیتی دوم به ترتیب به میزان ۲/۳۴ و ۰/۲۲ درصد وزنی بیش تر است.

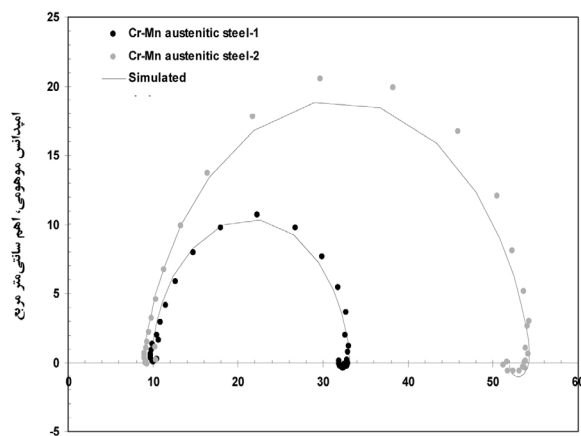


شکل ۶- تاثیر عناصر آلیاژی بر منحنی پلاریزاسیون آندی فلزاتی با قابلیت روین شدن [۱۵ و ۱۶].

هم چنین در شکل ۳ مشاهده می شود که چگالی جریان روین در تمامی پتانسیل های محدوده روین، برای فولاد آستنیتی اول کم تر از فولاد دوم است و دلیل این مطلب نیز به مقدار کروم مرتبط می شود. در شکل ۴ مشاهده می شود که افزودن کروم، نیکل و تنگستن باعث کاهش چگالی جریان روین می شود [۱۵ و ۱۶].

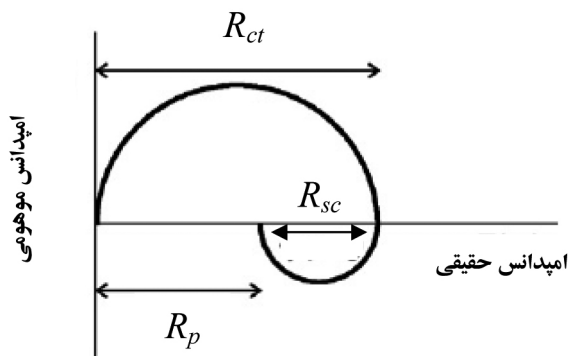
در جدول ۲ مشاهده می شود که مقدار پتانسیل شکست لایه روین برای فولاد آستنیتی اول بیش تر از فولاد دوم است. دلیل این پدیده نیز با توجه به ترکیب شیمیایی دو فولاد و شکل ۴ قابل تفسیر است. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود افزودن عناصر کروم و

الکتروشیمیایی به دست آورد [۲۰]. با استفاده از جدول ۳ و تفاضل مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی از مقاومت انتقال بار، مشخص می شود که مقاومت پلاریزاسیون فولاد آستنیتی اول از فولاد دوم کم تر است که با کاهش چگالی جریان خوردگی نشان داده شده در جدول ۲ نیز مطابقت دارد.



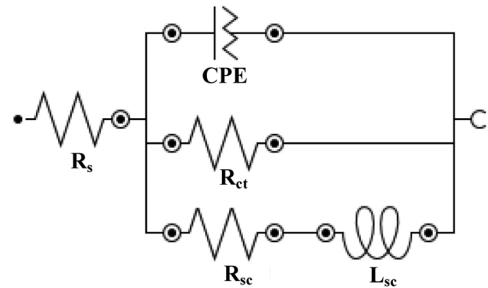
امپدانس حقیقی، اهم سانتی متر مربع

شکل ۷- منحنی های نایکویست دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار و منحنی های حاصل از مدل سازی با مدار معادل شکل ۶.



شکل ۸- محاسبه مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از مقاومت انتقال بار و مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال [۲۰].

مشترک فولاد/ محلول، R_{ct} مقاومت انتقال بار، L_{sc} القای مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی، R_{sc} مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول و R_s مقاومت جبران ناپذیر محلول است [۲۰-۱۸].



شکل ۶- مدار معادل الکتریکی مناسب برای مدل سازی منحنی های نایکویست دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار [۲۰-۱۸].

در شکل ۷ نمودارهای نایکویست به همراه نمودارهای به دست آمده از مدل سازی با مدار معادل شکل ۶ برای دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار نشان داده شده است. همان طور که در شکل ۷ مشخص است انطباق مناسبی بین داده های حاصل از آزمایش و منحنی های مدل سازی شده مشاهده می شود.

در جدول ۳ مقادیر المان های حاصل از مدل سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۶ نشان داده شده است. همان طور که در این جدول مشاهده می شود مهم ترین المان مقاومت انتقال بار است که مقدار آن از $۲۳/۳۳$ اهم سانتی متر مربع برای فولاد آستنیتی اول به $۴۵/۷۶$ اهم سانتی متر مربع برای فولاد آستنیتی دوم افزایش یافته است. هم چنین در جدول ۳ مشاهده می شود که مقدار مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی در فصل مشترک فولاد/ محلول بین ۲ تا ۵ اهم سانتی متر مربع تغییر می کند که مقدار کمی است. با توجه به شکل ۸، مقاومت پلاریزاسیون را می توان با دانستن مقادیر مقاومت انتقال بار و مقاومت ناشی از جذب اجزای فعال

جدول ۳- مقادیر المان های حاصل از مدل سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۶.

R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_{odt} ($\mu\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-n-1}$)	n_{dl}	R_{sc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	L_{sc} (H cm^2)	
۹/۶	۲۳/۳۳	۱۵۸/۷۵	۰/۹۲۲	۲/۲۱	۶۰۸/۸	فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار اول
۸/۸	۴۵/۷۶	۱۹۳/۱۸	۰/۸۸۲	۴/۱۴	۱۶۶/۱	فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار دوم

۳-۴- آزمایش موت-شاتکی

یکی از روش‌های تعیین رفتار نیمه‌هادی نوع n- و یا نوع p- لایه روئین و هم‌چنین بررسی عیوب موجود در آن، آزمایش موت-شاتکی است. شکل ۹ منحنی‌های موت-شاتکی برای لایه روئین تشکیل شده روی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار در محلول ۰/۱ مولار سولفوریک اسید بعد از غوطه‌وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود دو منحنی موت-شاتکی دارای رفتار مشابهی هستند و سه ناحیه مجزا برای آن‌ها مشاهده می‌شود. ناحیه اول در پتانسیل‌های کم‌تر از ۰/۰۲۵ ولت قرار دارد که شیب آن منفی است و نشان‌دهنده لایه روئین تشکیل شده نوع-p است. در ناحیه دوم که از پتانسیل ۰/۰۲۵ تا ۰/۶۷۵ ولت را شامل می‌شود، شیب مثبت نشان‌دهنده رفتار نیمه‌هادی نوع-n برای لایه روئین تشکیل شده است. برای رفتار نوع-n، شیب به‌طور معکوس با چگالی دهنده‌های الکترون N_D (Donor density) متناسب است. در نهایت برای پتانسیل‌های بیش‌تر از ۰/۶۷۵ ولت (ناحیه سوم)، شیب منفی می‌شود که نشان‌دهنده لایه روئین تشکیل شده نوع-p است. برای رفتار نوع-p، شیب به‌طور معکوس با چگالی گیرنده‌های الکترون N_A (Acceptor density) متناسب است. منحنی‌های موت-شاتکی در شکل ۹ مانند منحنی‌های گزارش شده برای لایه روئین تشکیل شده روی فولادهای زنگ‌زن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه است [۲۱ و ۲۲].

به‌طور کلی برای رفتار نیمه‌هادی نوع p- و نوع n- به ترتیب معادلات موت-شاتکی به صورت روابط ۱ و ۲ است [۲۳ و ۲۴]:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{-2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{fb} + \frac{k_B T}{e} \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2)$$

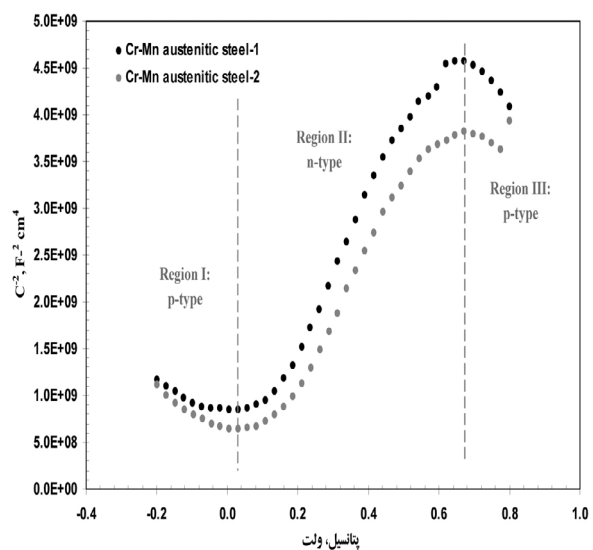
در این معادلات، ثابت دی‌الکتریک لایه روئین، ϵ_0 نفوذپذیری خلا $(8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m})$ ، بار الکتريکی الکترون $(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})$ ، N_D و N_A برحسب cm^{-3} ، E پتانسیل اعمالی برحسب ولت، E_{fb} پتانسیل فلت، k_B ثابت بولتزمن $(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$ و T دما برحسب درجه کلوین است.

معادلات ۱ و ۲ نشان می‌دهند که با محاسبه شیب منحنی‌های موت-شاتکی، به ترتیب N_D و N_A را با دانستن مقادیر، e و $(15/6)$ می‌توان به دست آورد [۲۳ و ۲۴].

در جدول ۴ شیب منحنی‌های موت-شاتکی و مقادیر چگالی دهنده‌های الکترونی برای لایه روئین دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از غوطه‌وری به مدت زمان ۳۰ دقیقه تحت شرایط پتانسیل مدار باز ارائه شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود چگالی دهنده‌های الکترونی به دست آمده در محدوده 10^{21} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارد که نشان‌دهنده تشکیل لایه روئین با خواص محافظتی بالا است و در محدوده چگالی دهنده‌های الکترونی برای لایه روئین تشکیل شده روی فولادهای زنگ‌زن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه است [۲۱ و ۲۲]. توضیحات تکمیلی در مورد دهنده‌های الکترونی و چگالی آن‌ها، در بخش ۳-۵ آورده شده است.

جدول ۴- مقادیر چگالی دهنده‌های الکترونی محاسبه شده با استفاده از منحنی‌های موت-شاتکی.

شیب ناحیه خطی	چگالی دهنده‌های الکترونی (بر سانتی‌متر مکعب)
$7/28 \times 10^9$	$1/241 \times 10^{21}$
$8/08 \times 10^9$	$1/118 \times 10^{21}$



شکل ۹- منحنی‌های موت-شاتکی دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۳۰ دقیقه غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

۴- نتیجه گیری

- ۱) تغییرات پتانسیل مدار باز دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار تولیدی نشان داد که با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز آن‌ها مانند فولادهای زنگ‌زن آستنیتی به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد.
- ۲) نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مشخص کرد که چگالی جریان خوردگی دو فولاد کروم-منگنز دار در محدوده 10^{-4} آمپر بر سانتی متر مربع است که نشان دهنده مقاومت به خوردگی مناسب آن‌ها در این محیط اسیدی است.
- ۳) هم‌چنین نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که دو فولاد کروم-منگنز دار، دارای رفتار رویین مناسبی مانند فولادهای زنگ‌زن آستنیتی در محیط‌های اسیدی هستند.
- ۴) آزمون‌های طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که در تمامی منحنی‌های نایکویست، در محدوده فرکانس‌های بالا و میانی، یک حلقه خازنی و در چند فرکانس انتهایی، یک رفتار شبه القایی مشاهده می‌شود.
- ۵) نتایج مدل‌سازی طیف‌های امپدانس نشان داد که مقاومت پلاریزاسیون فولاد آستنیتی دوم بیش تر از فولاد اول است که با چگالی جریان خوردگی به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز مطابقت دارد.
- ۶) نتایج مدل‌سازی طیف‌های امپدانس نشان داد که مقاومت پلاریزاسیون فولاد آستنیتی دوم بیش تر از فولاد اول است که با چگالی جریان خوردگی به دست آمده از آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نیز مطابقت دارد.
- ۷) آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که منحنی‌های موت-شاتکی برای هر دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار تولیدی، مانند منحنی‌های فولادهای زنگ‌زن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه است و سه ناحیه مجزا برای آن‌ها مشاهده می‌شود.
- ۸) هم‌چنین نتایج آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که چگالی دهنده‌های الکترونی به دست آمده برای دو فولاد آستنیتی کروم-منگنز دار مانند فولادهای زنگ‌زن آستنیتی، در محدوده 10^{11} بر سانتی متر مکعب قرار دارد.

مراجع

- [1] Bae, D.S., Nahm, S.H., Lee, H.M., Kinoshita, H., Shibayama, T., Takahashi, H., Effect of electron-beam irradiation temperature on irradiation damage of high Mn-Cr steel, Journal of Nuclear Materials, vol. 329, 2004, Pp.1038-1042.
- [2] Hosoi, Y., Recent Research and Development Materials in Japan of Reduced Activation Ferrous, ISIJ International, vol. 30, 1990, Pp.917-926.
- [3] Okada, M., Noda, T., Abe, F., On the development of low activation materials for fusion reactors, Journal of Nuclear Materials, vol. 169, 1989, Pp.249-256.
- [4] Klueh, R.E., Gelles, D.S., Okada, M., Packan, N. H., Reduced Activation Materials for Fusion Reactors, ASTM STP 1047, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990, Pp.30-46.
- [5] Fenici, P., Boerman, D., Coen, V., Lang, E., Ponti, C., Schule, W., Properties of Cr-Mn austenitic stainless steels for fusion reactor applications, Nuclear Engineering and Design/Fusion, vol. 1, 1984, Pp.167-183.
- [6] Klueh, R.L., Masiaasz, P.J., Lee, E.H., Manganese as an Austenite Stabilizer in Fe-Cr-Mn-C Steels, Materials Science and Engineering A, vol. 102, 1988, Pp.115-124.
- [7] Piatti, G., Schiller, P., Thermal and mechanical properties of Cr-Mn-(Ni-free) austenitic steels for fusion reactor application, Journal of Nuclear Materials, vol. 141, 1986, Pp.417-426.
- [8] Foldeaki, M., Ledbetter, H., Magnetic properties of Cr-Mn austenitic stainless steels, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 110, 1992, Pp.185-196.

- [9] Onozuka, M., Saida, T., Hirai, S., Kusuhashi, M., Sato, I., Hatakeyama, T., Low-activation Mn–Cr austenitic stainless steel with further reduced content of long-lived radioactive elements, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 255, 1998, Pp.128–138.
- [10] Betova, I., Bojinov, M., Englund, A., Fabricius, G., Laitinen, T., Makela, K., Saario, T., Sundholm, G., Contact electric impedance and resistance studies of the conduction mechanism in passive films on ferrous alloys, *Electrochim Acta*, vol. 46, 2001, Pp.3627–3640.
- [11] Bojinov, M., Fabricius, G., Laitinen, T., Saario, T., Sundholm, G., Conduction mechanism of the anodic film on chromium in acidic sulphate solutions, *Electrochim Acta*, vol. 44, 1998, Pp.247–261.
- [12] Betova, I., Bojinov, M., Laitinen, T., Makela, K., Pohjanne, P., Saario, T., The transpassive dissolution mechanism of highly alloyed stainless steels I. Experimental results and modelling procedure, *Corrosion Science*, vol. 44, 2002, Pp.2675–2697.
- [13] Zhao J., Chen G., The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution, *Electrochimica Acta*, vol. 69, 2012, Pp.247–255.
- [14] Ruhi, G., Modi, O.P., Singh, I.B., Pitting of AISI 304L stainless steel coated with nano structured sol–gel alumina coatings in chloride containing acidic environments, *Corrosion Science*, vol. 51, 2009, Pp.3057–3063.
- [15] Roberge, P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Company, 2000.
- [16] Perez, N., *Electrochemistry and Corrosion Science*, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [17] Hermas, A.A., Morad, M.S., A comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steel in sulfamic and sulfuric acid solutions, *Corrosion Science*, vol. 50, 2008, Pp.2710–2717.
- [18] Bojinov, M., The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions, *Electrochimica Acta*, vol. 42, 1997, Pp.3489–3498.
- [19] Bojinov, M., Modelling the formation and growth of anodic passive films on metals in concentrated acid solutions, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 1, 1997, Pp.161–171.
- [20] David A. Harrington, P. van den Driessche, Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, vol. 56, 2011, Pp.8005–8013.
- [21] Escrivà-Cerdán C., Blasco-Tamarit E., García-García D.M., García-Antóna J., Guenbour A., Effect of potential formation on the electrochemical behaviour of a highly alloyed austenitic stainless steel in contaminated phosphoric acid at different temperatures, *Electrochimica Acta*, Vol. 80, 2012, Pp. 248–256.
- [22] Oguzie E.E., Li J., Liu Y., Chen D., Li Y., Yang K., Wang F., The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels, *Electrochimica Acta*, Vol. 55, 2010, Pp. 5028–5035.
- [23] Qiao Y.X., Zheng Y.G., Ke W., Okafor P.C., Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions, *Corrosion Science*, Vol. 51, 2009, Pp. 979–986.
- [24] Yang Y., Guo L.-j., Liu H., Effect of fluoride ions on corrosion behavior of SS304L in simulated proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode environments, *Journal of Power Source*, Vol. 195, 2010, Pp. 5651–5659.