



پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش شناسایی و انتخاب مواد

عنوان:

بررسی رفتار خوردگی فولادهای آستنیتی پرمگنز در محیط‌های اسیدی

استاد راهنما:

دکتر آرش فتاح الحسینی

استاد مشاور:

دکتر محسن اسدی اسدآباد

نگارش:

سجاد علی زاد

۱۸ خرداد ۱۳۹۲

باتقدیر و شکر از زحمات مادر مهربان و برادران عزیزم

و همچنین شکر از استاد کرامی

جناب آقای دکتر آرش فلاح الحسینی

که با علم و صبر بی بدیل، روشنگر راهم بودند.



دانشگاه بوعلی سینا
مشخصات رساله/پایان نامه تحصیلی

عنوان: بررسی رفتار خوردگی فولادهای آستنیتی پرمنگنز در محیط‌های اسیدی

نام نویسنده: سجاد علی زاد

نام استاد راهنما: دکتر آرش فتاح الحسینی

نام استاد مشاور: دکتر محسن اسدی اسدآباد

دانشکده: مهندسی

گروه آموزشی: مهندسی مواد

رشته تحصیلی: مهندسی مواد

گرایش تحصیلی: شناسایی و انتخاب مواد

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ تصویب: ۱۳۹۱/۴/۱۲

تاریخ دفاع: ۱۳۹۲/۳/۱۸

تعداد صفحات: ۱۰۰

چکیده:

در این تحقیق، رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار- (بدون نیکل) در دو محلول اسید سولفوریک با استفاده از آزمون‌های پتانسیل مدار باز، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تحت شرایط پتانسیل مدار باز بررسی شد. برای این منظور، چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار توسط کوره ذوب القایی تحت خلا تولید و سپس ورق‌هایی از آن به ضخامت ۱۰ میلی‌متر با عملیات‌های نورد گرم متوالی حاصل شد. برای انجام آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از پتانسیل تحریک ۱۰ میلی‌ولت و دامنه فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز استفاده شد. نتایج آزمون‌های پتانسیل مدار باز نشان داد که پتانسیل مدار باز چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در دو محلول اسید سولفوریک با گذشت زمان به سمت مقادیر مثبت انتقال می‌یابد. همچنین منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار رفتار روبین قابل قبولی را در دو محلول اسید سولفوریک ارائه می‌دهند. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که در تمامی منحنی‌های نایکویست، دو ثابت زمانی (یک حلقه خازنی در فرکانس‌های بالا و یک رفتار القایی در فرکانس‌های کم) مشاهده می‌شود.

واژه‌های کلیدی: فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار، رفتار خوردگی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی.

| | |
|--|----|
| فصل اول - مقدمه..... | ۱ |
| فصل دوم - مروری بر منابع..... | ۳ |
| ۱-۲- تاثیر عناصر آلیاژی در فولادهای زنگ‌نزن..... | ۴ |
| ۲-۲- تقسیم‌بندی فولادهای زنگ‌نزن..... | ۸ |
| ۱-۲-۲- فولادهای زنگ‌نزن فریتی..... | ۹ |
| ۲-۲-۲- فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی..... | ۱۴ |
| ۳-۲-۲- فولادهای زنگ نزن رسوب سختی..... | ۱۸ |
| ۴-۲-۲- فولادهای زنگ‌نزن دوفازی..... | ۲۱ |
| ۵-۲-۲- فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی..... | ۲۴ |
| ۳-۲- ریزساختار فولادهای زنگ نزن آستنیتی..... | ۲۸ |
| ۱-۳-۲- فاز مارتنزیت..... | ۲۸ |
| ۲-۳-۲- فاز فریت..... | ۲۹ |
| ۳-۳-۲- کاربیدها..... | ۲۹ |
| ۴-۳-۲- فازهای بین فلزی..... | ۳۱ |
| ۴-۲- عناصر آلیاژی در فولادهای زنگ نزن آستنیتی..... | ۳۲ |
| ۱-۴-۲- کربن..... | ۳۲ |
| ۲-۴-۲- کروم..... | ۳۲ |
| ۳-۴-۲- نیکل..... | ۳۲ |
| ۴-۴-۲- نیتروژن..... | ۳۳ |
| ۵-۴-۲- تنگستن..... | ۳۳ |
| ۶-۴-۲- تیتانیم..... | ۳۳ |
| ۷-۴-۲- سیلیسیم..... | ۳۳ |
| ۸-۴-۲- وانادیم..... | ۳۳ |
| ۹-۴-۲- مولیبدن..... | ۳۳ |
| ۵-۲- مشکلات فولادهای زنگ نزن آستنیتی سری ۳xx..... | ۳۴ |
| ۱-۵-۲- رادیواکتیویته القایی عناصر..... | ۳۴ |
| ۲-۵-۲- مقاومت به خوردگی..... | ۳۵ |
| ۳-۵-۲- هزینه زیاد عنصر نیکل..... | ۳۵ |
| ۶-۲- مبانی طراحی..... | ۳۵ |

| | |
|---------|--|
| ۳۵..... | ۲-۶-۱- حذف عناصر نامطلوب..... |
| ۳۵..... | ۲-۶-۲- پایداری فازها در طراحی فولادهای آستنیتی کروم - منگنزدار..... |
| ۳۹..... | ۲-۷-۱- خواص فولادهای آستنیتی کروم- منگنزدار..... |
| ۳۹..... | ۲-۷-۱- خواص فیزیکی..... |
| ۴۱..... | ۲-۷-۲- خواص مکانیکی..... |
| ۴۹..... | فصل سوم- مواد و روش تحقیق..... |
| ۴۹..... | ۳-۱- الکتروود کار و آماده سازی آن..... |
| ۵۰..... | ۳-۲- سل مورد استفاده..... |
| ۵۰..... | ۳-۳- آزمون‌های پلاریزاسیون..... |
| ۵۱..... | ۳-۴- آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی..... |
| ۵۳..... | فصل چهارم- نتایج و بحث..... |
| ۵۳..... | ۴-۱- مطالعات پتانسیل مدار باز در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۵۶..... | ۴-۲- مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۶۰..... | ۴-۳- مطالعات طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۶۳..... | ۴-۴- مدل سازی طیف‌های امپدانس در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۶۵..... | ۴-۵- مطالعات پتانسیل مدار باز در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۶۸..... | ۴-۶- مطالعات پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۷۱..... | ۴-۷- مطالعات طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۷۳..... | ۴-۸- مدل سازی طیف‌های امپدانس در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک..... |
| ۷۷..... | فصل پنجم- نتیجه گیری..... |
| ۷۹..... | مراجع..... |

فهرست جداول

| عنوان جدول..... | صفحه..... |
|--|-----------|
| جدول (۱-۲) تاثیر عناصر آلیاژی بر فولادهای زنگ‌نزن..... | ۵..... |
| جدول (۲-۲) ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ نزن آستنیتی..... | ۲۵..... |
| جدول (۳-۲) برخی از مقادیر M_d و B_0 برای تعدادی از عناصر..... | ۳۸..... |
| جدول (۴-۲) ترکیب شیمیایی برخی از فولادهای زنگ نزن آستنیتی..... | ۴۰..... |
| جدول (۵-۲) اثر افزودن ۰/۱٪ تیتانیم بر اندازه دانه و خواص کششی فولاد Fe-۱۲Cr-۲۰Mn-۰/۲۵C..... | ۴۲..... |
| جدول (۶-۲) ترکیب شیمیایی فولادهای به کار رفته در تحقیق کلوه و همکارانش..... | ۴۳..... |
| جدول (۷-۲) تغییرات دمای تبدیل شکست ترد به نرم در فولاد آستنیتی کروم - منگنزدار ۱۵Mn-..... | ۴۵..... |
| جدول (۸-۲) ترکیب شیمیایی فولادهای آستنیتی کروم - منگنزدار مورد آزمایش..... | ۴۸..... |
| جدول (۱-۳) ترکیب شیمیایی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار برحسب درصد وزنی..... | ۵۰..... |
| جدول (۱-۴) مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و هم‌چنین چگالی جریان بحرانی روپین شدن چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... | ۵۹..... |
| جدول (۲-۴) مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۴-۱۴..... | ۶۴..... |
| جدول (۳-۴) مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و هم‌چنین چگالی جریان بحرانی روپین شدن چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک..... | ۷۰..... |
| جدول (۴-۴) مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۴-۲۹..... | ۷۵..... |

فهرست شکل ها

| عنوان شکل..... | صفحه |
|--|------|
| شکل (۱-۲) تقسیم بندی فولادهای زنگ‌نزن برحسب درصد کروم و نیکل..... | ۸ |
| شکل (۲-۲) فولادهای زنگ‌نزن فریتی..... | ۱۰ |
| شکل (۳-۲) نمودار رسوب-دما- زمان برای فولاد زنگ‌نزن سوپرفریتی مونیت بعد از عملیات محلولی در ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت ۱۰ دقیقه و کوئنچ شدن در آب..... | ۱۱ |
| شکل (۴-۲) نمودار فازی شبه دو تایی برای آلیاژ آهن- ۱۸ درصد کروم با تغییر درصد کربن..... | ۱۳ |
| شکل (۵-۲) فولادهای زنگ‌نزن مارتنزیتی..... | ۱۴ |
| شکل (۶-۲) تاثیر کربن، کروم و نیتروژن بر پایداری فاز آستنیت (حلقه گاما) در فولادهای زنگ‌نزن..... | ۱۵ |
| شکل (۷-۲) تاثیر درصد کربن بر سختی مارتنزیت..... | ۱۶ |
| شکل (۸-۲) نمودار دگرگونی هم‌دمای فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی ۴۱۰. دمای آستنیت ۱۰۱۰ درجه سانتی‌گراد..... | ۱۷ |
| شکل (۹-۲) ریز ساختار نوری از مارتنزیت لایه‌ای در فولاد زنگ‌نزن مارتنزیتی ۴۰۳ سخت شده. محلول اچ: اسید کلریدریک- پیکرال ۴ درصد..... | ۱۸ |
| شکل (۱۰-۲) نمودار فازی شبه دو تایی برای آلیاژ آهن- ۱۸ درصد کروم-۴ درصد نیکل با تغییر کربن..... | ۲۰ |
| شکل (۱۱-۲) نمودار فازی شبه دو تایی برای ۶۵ درصد آهن- کروم- نیکل..... | ۲۲ |
| شکل (۱۲-۲) شمایی از پروفیل غلظتی کروم در فصل مشترک آستنیت- فریت شامل $M_{23}C_6$ | ۲۳ |
| شکل (۱۳-۲) فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی..... | ۲۵ |
| شکل (۱۴-۲) ارتباط بین خواص و ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی سری ۳۰۰..... | ۲۶ |
| شکل (۱۵-۲) نمودار شفلر اصلاح شده برای فولادهای حاوی ۱۰ تا ۴۰ درصد منگنز..... | ۲۷ |
| شکل (۱۶-۲) قابلیت حلالیت نیتروژن در فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی حاوی ۱۴ درصد نیکل به‌عنوان تابعی از درصدهای کروم و منگنز..... | ۲۸ |
| شکل (۱۷-۲) سینتیک رسوب گذاری کاربرد $M_{23}C_6$ در فولاد زنگ نزن ۳۰۴..... | ۳۰ |
| شکل (۱۸-۲) تشکیل فاز سیگما در فولاد ۳۰۴..... | ۳۱ |
| شکل (۱۹-۲) زمان لازم برای خنک شدن مواد دیواره اول راکتور و کاهش نرخ دوز سطح به مقدار $2/5 \text{ mrem.h}^{-1}$ | ۳۴ |
| شکل (۲۰-۲) نمودار شفلر برای فولادهای زنگ‌نزن..... | ۳۶ |
| شکل (۲۱-۲) نمودار شفلر به همراه ۳۳ آلیاژ با ساختار مشاهده شده برای هر آلیاژ..... | ۳۷ |

- شکل (۲-۲۲) نمودار شفلر اصلاح شده..... ۳۷
- شکل (۲-۲۳) جا به جایی مرزها در نمودار شفلر اصلاح شده..... ۳۷
- شکل (۲-۲۴) تعیین گستره پایداری فازها در آلیاژهای Fe-Mn-Cr با استفاده از مفهوم الکترون d ۳۹
- شکل (۲-۲۵) تغییرات هدایت حرارتی بر حسب دما برای چند فولاد آستنیتی..... ۴۰
- شکل (۲-۲۶) تغییرات ضریب انبساط حرارتی چند فولاد آستنیتی بر حسب دما..... ۴۱
- شکل (۲-۲۷) تاثیر کربن و نیتروژن بر استحکام نهایی فولاد آستنیتی کروم - منگنزدار Fe-۱۲Cr-۱۵Mn در دمای ۶۰۰°C..... ۴۲
- شکل (۲-۲۸) تغییرات استحکام تسلیم و نهایی بر حسب دما برای فولاد MnCrC و فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶ در شرایط ۲۰٪ کار سرد و شرایط آنیل شده در دمای ۱۰۵۰°C به مدت ۱ ساعت..... ۴۳
- شکل (۲-۲۹) تاثیر کار سرد بر شکل‌پذیری فولاد آستنیتی کروم - منگنزدار AMCR-0033..... ۴۴
- شکل (۲-۳۰) تغییرات انرژی ضربه با افزایش پارامتر بازگشت..... ۴۵
- شکل (۲-۳۱) رابطه بین تنش اعمال شده و زمان گسیختگی در فولادهای آستنیتی کروم - منگنزدار Fe-۱۲Cr-۱۵Mn در آزمایش خزش در دمای ۶۰۰°C..... ۴۶
- شکل (۲-۳۲) وابستگی حداقل نرخ خزش به تنش اعمالی برای تعدادی از فولادهای آستنیتی کروم - منگنزدار..... ۴۷
- شکل (۲-۳۳) تاثیر عناصر آلیاژی بر زمان گسیختگی و حداقل سرعت خزش در فولادهای آستنیتی کروم - منگنزدار..... ۴۸
- شکل (۴-۱) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۱ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... ۵۴
- شکل (۴-۲) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۲ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... ۵۴
- شکل (۴-۳) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۳ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... ۵۵
- شکل (۴-۴) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۴ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک..... ۵۵
- شکل (۴-۵) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۱ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه)..... ۵۶

شکل (۴-۶) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۲ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه).....۵۷

شکل (۴-۷) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۳ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه).....۵۷

شکل (۴-۸) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۴ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه).....۵۸

شکل (۴-۹) تاثیر عناصر آلیاژی بر منحنی پلاریزاسیون آندی فلزاتی با قابلیت روپین شدن.....۶۰

شکل (۴-۱۰) منحنی‌های نایکویست نمونه ۱ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.....۶۱

شکل (۴-۱۱) منحنی‌های نایکویست نمونه ۲ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار با.....۶۱

شکل (۴-۱۲) منحنی‌های نایکویست نمونه ۳ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.....۶۲

شکل (۴-۱۳) منحنی‌های نایکویست نمونه ۴ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.....۶۲

شکل (۴-۱۴) مدار معادل الکتریکی مناسب برای مدل‌سازی منحنی‌های نایکویست چهار فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار.....۶۳

شکل (۴-۱۵) منحنی‌های نایکویست چهار فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار و منحنی‌های حاصل از مدل‌سازی با مدار معادل.....۶۴

شکل (۴-۱۶) محاسبه مقاومت پلاریزاسیون با استفاده از مقاومت انتقال بار و مقاومت مربوط به جذب اجزای فعال الکتروشیمیایی.....۶۵

شکل (۴-۱۷) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۱ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک.....۶۶

شکل (۴-۱۸) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۲ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک.....۶۶

شکل (۴-۱۹) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۳ فولاد آستنیتی کروم- منگن‌زدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک.....۶۷

شکل (۴-۲۰) نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز نمونه ۴ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک..... ۶۷

شکل (۴-۲۱) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۱ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه)..... ۶۸

شکل (۴-۲۲) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۲ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه)..... ۶۹

شکل (۴-۲۳) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۳ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه)..... ۶۹

شکل (۴-۲۴) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نمونه ۴ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش پتانسیل برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه)..... ۷۰

شکل (۴-۲۵) منحنی‌های نایکویست نمونه ۱ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز..... ۷۱

شکل (۴-۲۶) منحنی‌های نایکویست نمونه ۲ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز..... ۷۲

شکل (۴-۲۷) منحنی‌های نایکویست نمونه ۳ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز..... ۷۲

شکل (۴-۲۸) منحنی‌های نایکویست نمونه ۴ فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار تولیدی در محلول ۰/۰۱ مولار اسید سولفوریک بعد از ۰/۵ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز..... ۷۳

شکل (۴-۲۹) مدار معادل الکتریکی مناسب برای مدل‌سازی منحنی‌های نایکویست چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار..... ۷۳

شکل (۴-۳۰) منحنی‌های نایکویست چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار و منحنی‌های حاصل از مدل‌سازی با مدار معادل..... ۷۴

فصل اول

مقدمه

مشکلات فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی (به‌خصوص برای کاربرد در نیروگاه‌های تولید انرژی) سبب شده که محققان زیادی درصدد اصلاح ترکیب شیمیایی این دسته از فولادهای زنگ‌نزن برآیند. برای برطرف نمودن مشکلات موجود باید عناصر نیکل، نیتروژن، مولیبدن، نایوبیم، مس و آلومینیم از ترکیب شیمیایی فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی حذف شده و با عناصر مناسب دیگر جایگزین شوند. رادیواکتیویته القایی^۱ عناصر، اصلی‌ترین مشکل استفاده فولادهای زنگ‌نزن سری ۳۰۰ در صنایع نیروگاهی است. از آنجایی که مواد در معرض نوترون‌های پر انرژی فعال می‌شوند، لذا موضوع کاهش رادیواکتیویته مواد در معرض تشعشع یکی از مهم‌ترین مسائل از نقطه‌نظر ایمنی، تعمیر، مدیریت زباله‌ها و آلودگی محیط زیست برای نیروگاه‌ها است.

^۱ Induced radioactivity

فولادهای زنگ‌زن آستنیتی سری ۳۰۰ 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.

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

برای فولادهای زنگ‌زن آستنیتی گروه 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 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.

البته باید در نظر داشت که افزودن بیش از حد کربن به فاز آستنیت نیز 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 توجه داشت که تا حد امکان غلظت عناصری که باعث ناپایداری فاز آستنیت می‌شوند، مانند کروم، سیلیسیم، تنگستن، وانادیم و تیتانیم را کم کرد.

هدف از این پژوهش بررسی رفتار خوردگی چهار فولاد آستنیتی کروم- منگنزدار- (بدون نیکل) تولیدی در محلول اسید سولفوریک ۰/۱ و ۰/۰۱ مولار است. در رابطه با فولادهای آستنیتی پرمگنز تقریباً پژوهشی در داخل کشور انجام نشده بود و در منابع خارجی هم با توجه به اهمیت این نوع فولادها به‌خصوص در صنایع نیروگاهی و هسته‌ای پژوهش‌ها به سال ۱۹۹۸ بر می‌گشت و دسترسی به پژوهش‌های جدید غیر ممکن بود.

در این پایان‌نامه ابتدا در فصل دوم فولادهای زنگ‌زن معرفی شد سپس به‌طور خاص روی فولادهای آستنیتی مطالعات انجام شد که دربرگیرنده خواص فیزیکی، مکانیکی، خوردگی و... می‌باشد. در فصل سوم به نوع فولادهای تولیدی و معرفی تست‌های خوردگی اشاره شد. در فصل چهارم به نحوه انجام تست‌های خوردگی و ارزیابی این تست‌ها پرداخته شد و در فصل پنجم هم نتیجه‌گیری از این پایان‌نامه ارائه گردید.

فصل دوم

مروری بر منابع

فولادهای زنگ‌زن گروه وسیع و متنوعی از آلیاژهای مهندسی به شمار می‌آیند که بیش‌تر به‌دلیل مقاومت به خوردگی توسعه یافته‌اند از ویژگی‌های دیگر فولادهای زنگ‌زن علاوه بر مقاومت به خوردگی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:

- ۱- شکل‌پذیری عالی
- ۲- چقرمگی زیاد در دمای اتاق و دمای پایین
- ۳- مقاومت خوب در برابر پوسته شدن
- ۴- اکسایش و خزش در دماهای بالا

مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ‌زن از مقدار زیاد کروم یعنی بالاتر از ۱۱ درصد وزنی ناشی می‌شود، مقدار کم کروم گرچه مقاومت به خوردگی آهن را مقداری افزایش می‌دهد ولی نمی‌تواند فولاد را زنگ‌زن سازد [۱].

آنچه که نظریه‌های کلاسیک بیان می‌کنند این است که کروم با تشکیل یک لایه اکسید سطحی، سطح آهن را روپین (حفاظت) می‌سازد و لایه‌های زیرین را از خوردگی محافظت می‌نماید. تشکیل این لایه محافظت‌کننده مستلزم قرار گرفتن فولاد (سطح فولاد) زنگ‌زن در یک محیط اکسیدکننده می‌باشد [۱].

نه تنها کروم بلکه عناصر آلیاژی دیگری از قبیل نیکل و مولیبدن نیز به این فولادها اضافه می‌شوند که نه تنها مقاومت به خوردگی را در بعضی مواقع افزایش می‌دهند بلکه باعث پایداری فازهای دیگر شده و برخی از خواص مکانیکی را نیز بهتر می‌کنند. به‌طور مثال افزایش نیکل به فولادهای زنگ‌زن، مقاومت به خوردگی در محیط‌های خنثی و یا اکسیدکننده ضعیف را بهبود می‌بخشد. هم‌چنین مقدار کافی نیکل قابلیت انعطاف‌پذیری و شکل‌پذیری فولادها را افزایش می‌دهد چرا که امکان نگهداری فاز آستنیت با شبکه کریستالی FCC در دمای اتاق را میسر می‌سازد [۱].

۲-۱- تاثیر عناصر آلیاژی در فولادهای زنگ‌زن

عناصر آلیاژی اصلی که به فولادهای زنگ‌زن اضافه می‌شوند کروم و کربن برای گروه فریتی و مارتنزیتی و با افزودن نیکل نیز برای گروه‌های آستنیتی و دوفازی می‌باشند. برخی از این عناصر آلیاژی یا به‌صورت عمدی به فولادهای زنگ‌زن اضافه می‌شوند مانند منگنز و سیلیسیم و یا این‌که به‌صورت ناخالصی در فولادهای زنگ‌زن وجود دارند مانند نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و فسفر و یا اینکه برای بهبود خواص فولادهای زنگ‌زن به آن‌ها اضافه می‌شوند مانند مولیبدن، تیتانیوم، مس و... [۱].

در یک جمع‌بندی کلی می‌توان بیان داشت که عناصر آلیاژی به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شوند [۱]:

۱- عناصر آلیاژی پایدارکننده فریت، مانند: کروم، مولیبدن، سیلیسیم، نایوبیم، آلومینیم، وانادیم و تنگستن

۲- عناصر آلیاژی پایدارکننده آستنیت، مانند: نیکل، منگنز، کربن، نیتروژن، مس و کبالت

در جدول ۲-۱ نیز تاثیر عناصر آلیاژی روی فولادهای زنگ‌زن، ۴۳۰ (فریتی)، ۳۰۲ (آستنیتی)، ۴۱۰ (مارتنزیتی) به اختصار بیان شده است.

جدول ۱-۲- تاثیر عناصر آلیاژی بر فولادهای زنگ‌نزن [۱].

| عناصر آلیاژی | فولاد زنگ نزن | قابلیت سخت شونده | نوع AISI ¹ | تاثیر بر فولاد زنگ‌نزن |
|--------------|---|-----------------------------------|-----------------------|---|
| کروم | مارتنزیتی | قابلیت سخت شونده با عملیات حرارتی | ۴۰۳ | ۱۲٪ کروم برای خواص مکانیکی خاص |
| | | | ۴۱۰ | نوع اصلی - ۱۲٪ کروم |
| | | | ۴۱۴ | اضافه کردن نیکل به منظور افزایش مقاومت به خوردگی و خواص مکانیکی |
| | | | ۴۱۶ | گوگرد و فسفر اضافه می‌شود برای آسانتر شدن ماشین‌کاری |
| | | | ۴۱۶ Se | سلنیم اضافه می‌شود برای بهبود قابلیت ماشین‌کاری |
| | | | ۴۱۸ Spec | تنگستن اضافه می‌شود برای بهبود ویژگی‌های دما بالا |
| | | | ۴۲۰ | کربن بالاتر برای فرایندهای برش‌کاری |
| | | | ۴۲۰ F | گوگرد و فسفر اضافه می‌شود برای ماشین‌کاری راحت‌تر |
| | | | ۴۳۱ | کروم بالا و اضافه کردن نیکل برای بهتر شدن مقاومت و خواص |
| | | | ۴۴۰ A | کربن بالاتر برای کاربردهای برش‌کاری |
| | | | ۴۴۰ B | کربن بالاتر برای کاربردهای برش‌کاری |
| | | | ۴۴۰ C | کربن بالا و ثابت برای مقاومت به سایش |
| ۴۰۴F | سلنیم اضافه شدن برای ماشین‌کاری راحت‌تر | | | |

انجمن آهن و فولاد آمریکا¹

ادامه جدول ۱-۲

| | | | | |
|--------|--|--------------------------|---------|------------|
| ۴۰۵ | اضافه کردن کروم تا ۱۲٪ تا از سختی جلوگیری کند | قابل سخت شدن غیر | فریتی | کروم- نیکل |
| ۴۳۰ | نوع پایه- ۱۷٪ کروم | | | |
| ۴۳۰ F | گوگرد و فسفر اضافه می‌شود برای ماشین‌کاری راحت‌تر | | | |
| ۴۳۰ Ti | تیتانیوم تثبیت شده | | | |
| ۴۴۲ | کروم بالاتر برای افزایش مقاومت به پوسته شدن | | | |
| ۴۴۶ | کروم خیلی بالاتر برای بهبود مقاومت به پوسته شدن | | | |
| ۳۰۱ | کروم و نیکل پایین‌تر برای سخت‌کاری بیش‌تر | قبلیت سخت شدن با کار سرد | آستنیتی | |
| ۳۰۲ | نوع پایه کروم - نیکل (۰.۸-۱.۸٪) | | | |
| ۳۰۲ B | سیلیسیم بیش‌تر برای مقاومت به پوسته شدن بیش‌تر | | | |
| ۳۰۳ | گوگرد و فسفر اضافه می‌شود برای بهبود قابلیت ماشین‌کاری | | | |
| ۳۰۳ Se | سلنیم اضافه شده برای بهبود قابلیت ماشین‌کاری | | | |
| ۳۰۴ | کربن پایین‌تر برای اجتناب از رسوب کاربید | | | |
| ۳۰۴ L | کربن پایین‌تر برای کاربرد جوش‌کاری | | | |
| ۳۰۵ | نیکل بیش‌تر برای کار سختی کم‌تر | | | |
| ۳۰۸ | کروم و نیکل بالاتر به همراه کربن کم برای مقاومت بیش‌تر به خوردگی و پوسته شدن | | | |
| ۳۰۹ | کروم و نیکل بالا و ثابت برای مقاومت به خوردگی و پوسته شدن | | | |
| ۳۰۹ CT | کلومبیم و تانتالیم اضافه شده برای اجتناب از رسوب کاربید | | | |

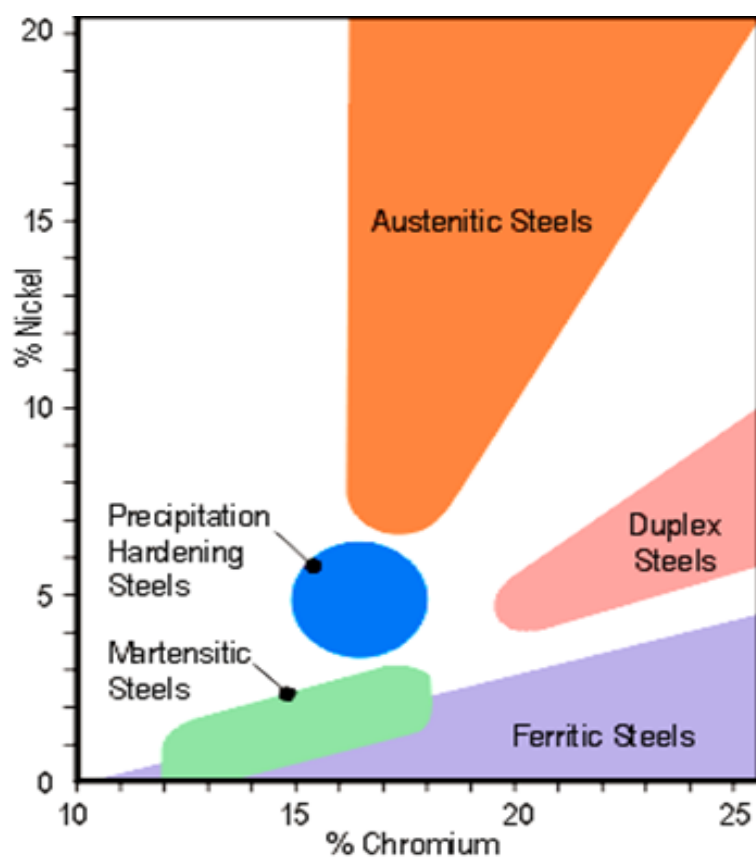
ادامه جدول ۱-۲

| | | | | |
|---|--------|---------------------------|----------|---------------------|
| کربن کم تر برای اجتناب از رسوب کاربید | ۳۰۹ S | | | |
| بالاترین کروم و نیکل برای افزایش مقاومت به پوسته شدن | ۳۱۰ | | | |
| سیلیسیم بالاتر برای افزایش مقاومت به پوسته شدن | ۳۱۴ | | | |
| مولیبدن اضافه شده برای مقاومت به خوردگی بیش تر | ۳۱۶ | | | |
| کربن کم تر برای کاربرد جوش کاری | ۳۱۶ L | | | |
| مولیبدن بالاتر برای مقاومت به خوردگی بیش تر و استحکام طولانی در دمای بالا | ۳۱۷ | | | |
| کلومبیم و تانتالیم اضافه شده تا از رسوب کاربید جلوگیری شود | ۳۱۸ | | | |
| تیتانیم اضافه شده تا از رسوب کاربید جلوگیری شود | ۳۲۱ | | | |
| کلومبیم و تانتالیم اضافه شده تا از رسوب کاربید جلوگیری شود | ۳۴۷ | | | |
| سلنیم اضافه شده برای بهبود قابلیت ماشین کاری | ۳۴۷ Se | | | |
| مشابه ۳۴۷ اما شامل تانتالیم کم تر | ۳۴۸ | | | |
| کروم و نیکل پایین تر برای کار سختی بیش تر | ۲۰۱ | قابلیت سخت شدن با کار سرد | آستنییتی | کروم - نیکل - منگنز |
| نوع پایه منگنز - نیکل - کربن (۰.۸-۰.۵-۰.۱۸٪) | ۲۰۲ | | | |
| کربن کم تر برای اجتناب از رسوب کاربید | ۲۰۴ | | | |
| کربن کم تر برای کاربرد جوش کاری | ۲۰۴ L | | | |

۲-۲- تقسیم بندی فولادهای زنگ نزن

فولادهای زنگ نزن از انواع فولادها با بیش از ۱۱ درصد کروم می باشند که به طور کلی به پنج دسته زیر تقسیم می شوند [۱]:

- ۱- فولادهای زنگ نزن فریتی
- ۲- فولادهای زنگ نزن مارتنزیتی
- ۳- فولادهای زنگ نزن رسوب سختی^۲
- ۴- فولادهای زنگ نزن دوفازی
- ۵- فولادهای زنگ نزن آستنیتی



شکل ۲-۱- تقسیم بندی فولادهای زنگ نزن بر حسب درصد کروم و نیکل [۱].

این فولادها از تنوع بسیار بالایی برخوردار می باشند به طوری که انجمن آهن و فولاد آمریکا حدود ۵۷ نوع آن را به صورت استاندارد معرفی نموده که در صنایع مختلف شیمیایی، اتومبیل سازی، فضایی، تزئینی و خانگی به کار برده می شوند [۲].

² Precipitation hardening

۲-۲-۱- فولادهای زنگ‌نزن فریتی

از آنجایی که در این فولادها ساختار متالورژیکی غالب ساختار فریتی می‌باشد این نوع از فولادهای زنگ‌نزن عنوان فولادهای زنگ‌نزن فریتی شناخته شده‌اند و دارای ۱۲ تا ۱۳ درصد وزنی کروم و فاقد عنصر نیکل می‌باشند. این فولادها به دلیل مقاومت به خوردگی و ترک‌خوردگی تنش‌ی خوب و مقاومت به خوردگی حفره‌ای و خوردگی شکافی خصوصا در محیط‌های کلریدی مورد توجه قرار گرفته‌اند اما از طرفی به دلیل این که شکل‌پذیری و قابلیت جوش‌کاری ضعیفی دارند، دارای کاربرد محدودتری می‌باشند. دلیل این مطلب تشکیل فازهای ترد به درجه حرارت‌های کاری پایین‌تر از ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و تردی ۴۷۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد [۳].

به‌طور کلی فولادهای زنگ‌نزن فریتی در درجه حرارت‌های بالای ۳۴۳ درجه سانتی‌گراد کاربرد چندانی ندارند زیرا مشکلاتی از قبیل تردی به‌خاطر تبدیل فریت به دو ساختار مختلف مکعبی BCC در محدوده دمایی ۳۴۳ تا ۵۱۰ درجه سانتی‌گراد و همچنین تشکیل مارتنزیت در منطقه جوش در بعضی از آن‌ها و یا تشکیل کاربید در منطقه جوش، کاربرد آن‌ها را نسبت به فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی که در مباحث بعدی آن‌ها را بررسی می‌کنیم، محدود می‌کند. همچنین استفاده از AOD^۳ پالایش فولاد و کم کردن کربن و ازت می‌تواند موجب بهبود خواص خوردگی این فولادها گردد [۳]. فولادهای زنگ‌نزن فریتی را می‌توان از نظر میزان کروم و همچنین میزان عناصر آلیاژی به دسته‌های مختلفی تقسیم نمود که در این جا این نوع فولادها را بر اساس ترکیب شیمیایی به سه دسته زیر تقسیم می‌کنیم [۳]:

۱- فولادهای زنگ‌نزن فریتی کروم متوسط با مقدار کربن نسبتا بالا

۲- فولادهای زنگ‌نزن فریتی با حداقل مارتنزیت و قابلیت جوش‌کاری خوب

۳- فولادهای زنگ‌نزن فریتی با کروم بالا و مقادیر کم عناصر بین‌نشین (کربن + نیتروژن) و مقادیر کم ناخالصی.

دسته اول از این نوع فولادها صد در صد فریتی نبوده چراکه کربن موجود به عنوان یک آستنیت‌زا در هنگام انجماد و سرد شدن و یا هنگامی که تا درجه حرارت بالا گرم می‌شوند عمل نموده به طوری که این آستنیتی که در درجه حرارت بالا تشکیل می‌شود بر اثر سرد شدن تا درجه حرارت اتاق به مارتنزیت تبدیل می‌شود.

دسته دوم دارای کربن پایین‌تری نسبت به گروه قبلی می‌باشند و اغلب دارای عناصر پایدار کننده نایوبیم و تیتانیم می‌باشند که کربن و نیتروژن را محبوس کرده و سبب پایداری فریت می‌شوند. در دسته سوم آلیاژهای بسیار خالص از این نوع دارای مقاومت به خوردگی زیاد با چقرمگی و داکتیلیتی متوسط می‌باشند. بر مبنای نام‌گذاری انجمن آهن و فولاد آمریکا این فولادها به سری ۴۰۰ معروف هستند و برخلاف فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشند و در اصطلاح عام به فولادهای بگیر معروف می‌باشند.

³ Argon-Oxygen-Decarburization