

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



Investigation of Electrochemical Behaviour of Passive Film Formed on 304 Stainless Steel in Nitric Acid Solutions

Abstract

In this study, electrochemical behaviour of passive film formed on 304 stainless steel in nitric acid solutions was investigated by using potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Mott-Schottky analyses. Potentiodynamic polarization curves suggested that 304 stainless steel showed excellent passive behaviour in nitric acid solutions. Also, potentiodynamic polarization results indicated that the corrosion current density increases with an increase in solution concentration. EIS results showed that the best electrical equivalent circuit presents two time constants: The first time constant can be correlated with the charge transfer process and the second time constant has been associated with the passive film. Also, EIS results showed that passive film and charge transfer resistance and therefore polarization resistance decrease with an increase in solution concentration. Mott-Schottky analysis revealed that the passive films behave as n-type and p-type semiconductors at potentials below and above the flat band potential, respectively. Also, Mott-Schottky analysis indicated that the donor and acceptor densities are in the range 10^{21} cm^{-3} and increased with solution concentration.

Keywords: Stainless steel; Concentration; Potentiodynamic polarization; Mott-Schottky.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن آستینیتی ۳۰۴ در محلول‌های اسید نیتریک

چکیده

در این تحقیق، رفتار الکتروشیمیایی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول‌های اسید نیتریک با روش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و موت-شاتکی بررسی شد. منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان دادند که فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در محلول‌های اسید نیتریک رفتار رویین عالی را نشان می‌دهد. همچنین، نتایج پلاریزاسیون پتانسیودینامیک آشکار ساخت که چگالی جریان خوردگی با افزایش غلظت محلول، افزایش می‌یابد. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است: ثابت زمانی اول مربوط به فرایند انتقال بار مرتبط است در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به لایه رویین است. همچنین نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که با افزایش غلظت محلول، مقاومت لایه رویین و مقاومت انتقال بار و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابند. آزمون‌های موت-شاتکی آشکار ساخت که رفتار لایه رویین تشکیل شده در پتانسیل‌های کم‌تر و بیش‌تر از پتانسیل فلت باند به ترتیب از نوع-n و نوع-p می‌باشد. همچنین آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که چگالی دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی در محدوده 10^{-21} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارند و با افزایش غلظت محلول افزایش می‌یابند.

کلمات کلیدی: فولاد زنگ‌نزن، غلظت، پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، آزمون موت-شاتکی.

مقدمه

از زمان مطرح شدن پدیده رویین شدن، حجم بالایی از پژوهش‌ها روی این موضوع متمرکز شده است، اما هنوز جزییات در مورد ساختار و خواص لایه‌های رویین در مقیاس نانومتر به‌طور کامل مشخص نشده است. رویین شدن به‌طور طبیعی به‌صورت یک افت سریع در چگالی جریان آندی در منحنی‌های پلاریزاسیون آندی است که برای بیش‌تر فلزات و آلیاژها، افت چگالی جریان در حالت رویین در مقایسه با حالت فعال سه برابر یا بیش‌تر است (مک دونالد^۱، ۲۰۰۴).

به‌طور کلی لایه رویین، دارای ساختاری دولایه^۲ است. لایه اولیه، لایه محافظ است که به‌طور مستقیم روی سطح فلز تشکیل می‌شود و برای بیش‌تر فلزات دارای ضخامتی در حد چند نانومتر است. لایه دیگر لایه خارجی با غلظت عیوب نقطه‌ای بسیار کم است که از طریق هیدرولیز کاتیون‌های خارج شده از لایه داخلی تشکیل می‌شود (کمران نهر^۳، بائو^۴، مک دونالد، ۲۰۰۵؛ سانچز^۵، گرگوری^۶، آلونسو^۷، گارسیا^۸، ویسنتی^۹، ۲۰۰۶). بررسی ساختار لایه رویین به‌طور رسمی توسط ساتو^{۱۰} (۱۹۸۲) با ارایه مدل دولایه آغاز شد و پس از آن، از این مدل برای تفسیر مطالعات روی فولادهای زنگ‌زن استفاده شده است (ساتو، ۱۹۸۲؛ کلیتون^{۱۱}، لو^{۱۲}، ۱۹۸۶). به‌طور کلی رفتار الکتروشیمیایی لایه رویین فولادهای زنگ‌زن، عامل مهمی است که رویین شدن و در نتیجه مقاومت به خوردگی را کنترل می‌کند. این رفتار به چندین متغیر وابسته است که شامل ترکیب شیمیایی فولاد، دمای محیط، زمان غوطه‌وری، pH و ترکیب شیمیایی الکترولیت می‌باشد (داسنهابلو^{۱۳}، هاکی کی^{۱۴}، فرریرا^{۱۵}، ۱۹۹۹).

به‌طور کلی ساختار لایه رویین در تمامی محلول‌های اسیدی دولایه است و رفتار لایه رویین به این ساختار پیچیده مربوط می‌شود که شامل لایه داخلی غنی از هیدروکسید و اکسید کروم و لایه خارجی غنی از اکسید آهن است. با توجه به این‌که مقاومت به خوردگی عالی فولادهای زنگ‌زن به خواص محافظتی لایه‌های رویین بستگی دارد، بیش‌تر تحقیقات بر شناخت این لایه‌ها متمرکز شده است (نانجو^{۱۶} و همکاران، ۲۰۰۶؛ کریشنامرسی^{۱۷}، وایت^{۱۸}، پلوتن^{۱۹}، ۲۰۰۱؛ لیو^{۲۰}، مک دونالد، سان^{۲۱}، پریانتا^{۲۲}،

¹ Macdonald

² Bio-layer

³ Kamrunnahr

⁴ Bao

⁵ Sanchez

⁶ Gregori

⁷ Alonso

⁸ Garcia

⁹ Vicente

¹⁰ Sato

¹¹ Clayton

¹² Lu

¹³ Da Cunha Belo

¹⁴ Hakiki

¹⁵ Ferreira

¹⁶ Nanjo

¹⁷ Krishnamurthy

¹⁸ White

¹⁹ Ploehn

²⁰ Liu

جیاویرا^{۲۳}، ۲۰۰۴).

تحقیقات گوناگونی در مورد رویین شدن فولادهای زنگ‌زن در محلول‌های اسیدی مانند اسید سولفوریک و اسید کلریدریک انجام شده، در حالی که پژوهش‌ها در مورد تاثیر غلظت اسید نیتریک بر رفتار رویین فولادهای زنگ‌زن بسیار اندک است (لئو^{۲۴}، دونگ^{۲۵}، لی^{۲۶}، زیائو^{۲۷}، ۲۰۱۲). هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر چهار غلظت اسید نیتریک بر رویین شدن و رشد لایه رویین فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در شرایط پتانسیل مدار باز است. همچنین برای بررسی رفتار نیمه‌هادی لایه رویین تشکیل شده، آزمون موت-شاتکی^{۲۸} نیز انجام شد.

مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌زن ۳۰۴، که به‌عنوان الکترود کار در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت، در جدول ۱ نشان داده شده است. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، عملیات سنباده‌زنی تر تا سنباده ۱۲۰۰ و عملیات چربی‌زدایی انجام شد. سپس نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر شسته و پس از خشک کردن با دمش هوا، به‌سرعت تحت آزمون‌های مختلف الکتروشیمیایی قرار گرفتند. تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد تخت، یک عدد الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی^{۲۹} و الکترود نقره/کلرید نقره به‌عنوان الکترود مرجع^{۳۰} انجام شدند. لازم به‌ذکر است که در این پژوهش، تمامی پتانسیل‌ها نسبت به این الکترود مرجع گزارش شده است. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول‌های ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۵۰ و ۱/۰۰ مولار اسید نیتریک استفاده شد.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ (برحسب درصد وزنی).

عناصر آلیاژی	کربن	کروم	نیکل	منگنز	مولیبدن	مس	کبالت	سیلیسیم	گوگرد	آهن
درصد وزنی	۰/۰۵	۱۸/۶۲	۸/۲	۱/۱۹	۰/۰۴	۰/۲۰	۰/۱۵	۰/۶۰	۰/۰۰۵	باقیمانده

²¹ Sun

²² Priyantha

²³ Jayaweera

²⁴ Luo

²⁵ Dong

²⁶ Li

²⁷ Xiao

²⁸ Mott-Schottky analysis

²⁹ Auxiliary Electrode

³⁰ Reference Electrode

به منظور ارزیابی تاثیر غلظت اسید نیتریک بر تشکیل لایه رویین فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در محلول‌های اسید نیتریک، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۱ ساعت نگهداری شد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه (فنگ^{۳۱}، چنگ^{۳۲}، دونگ^{۳۳}، زو^{۳۴}، لی^{۳۵}، ۲۰۱۰)) و همچنین طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی‌هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی‌ولت) انجام شدند. جهت تعیین نوع رفتار لایه رویین تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ و تاثیر غلظت محلول اسید نیتریک، آزمون موت-شاتکی انجام شد و برای این منظور، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت ۱ ساعت غوطه‌ور و سپس با نرخ روبش ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه، تغییرات ظرفیت خازنی آن برحسب پتانسیل اعمالی از پتانسیل ۱/۰ تا ۰/۴- ولت رسم شد. برای انجام تمام آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیواستات/ گالوانواستات اتولب^{۳۶} و نرم‌افزار نووا^{۳۷} استفاده شد.

نتایج و بحث

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

در شکل ۱ تاثیر چهار محلول اسید نیتریک بر منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ بعد از غوطه‌وری به مدت زمان ۱ ساعت نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در چهار محلول اسید نیتریک دارای رفتار رویین عالی است و محدوده رویین شدن اول برای این فولاد زنگ‌زن از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل شکست لایه رویین، محدوده‌ای بیش از ۱ ولت را شامل می‌شود و افزایش غلظت محلول اسیدی باعث کم‌تر شدن این محدوده پتانسیلی می‌گردد. همچنین در این شکل مشاهده می‌شود که در محدوده رویین اول، در هر پتانسیل، چگالی جریان رویین با افزایش غلظت افزایش یافته است. البته لازم به ذکر است که در دو محلول ۰/۰۵ و ۰/۱۰ مولار اسید نیتریک، چگالی جریان رویین از پتانسیل ۰/۱ تا پتانسیل شکست لایه تقریباً یکسان است. در شکل ۱ همچنین برای سه غلظت ۰/۰۵، ۰/۱۰ و ۰/۵۰ مولار، ناحیه رویین شدن دومی نیز مشاهده می‌شود.

در جدول ۲ مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و همچنین پتانسیل شکست حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در محلول‌های ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۵۰ و ۱/۰۰ مولار اسید نیتریک در محدوده ۱۰^{-۶} آمپر بر سانتی‌متر مربع است که نشان‌دهنده مقاومت به خوردگی عالی این فولاد زنگ‌زن در محلول‌های اسیدی ذکر شده است. همچنین با مشاهده جدول ۲ آشکار می‌شود که مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و همچنین پتانسیل شکست فولاد زنگ‌زن ۳۰۴، با افزایش غلظت محلول اسیدی افزایش می‌یابند. البته لازم به ذکر است که افزایش پتانسیل خوردگی برای محلول ۰/۵۰ مولار بسیار بیش‌تر از محلول ۱/۰۰ مولار بوده است.

³¹ Feng

³² Cheng

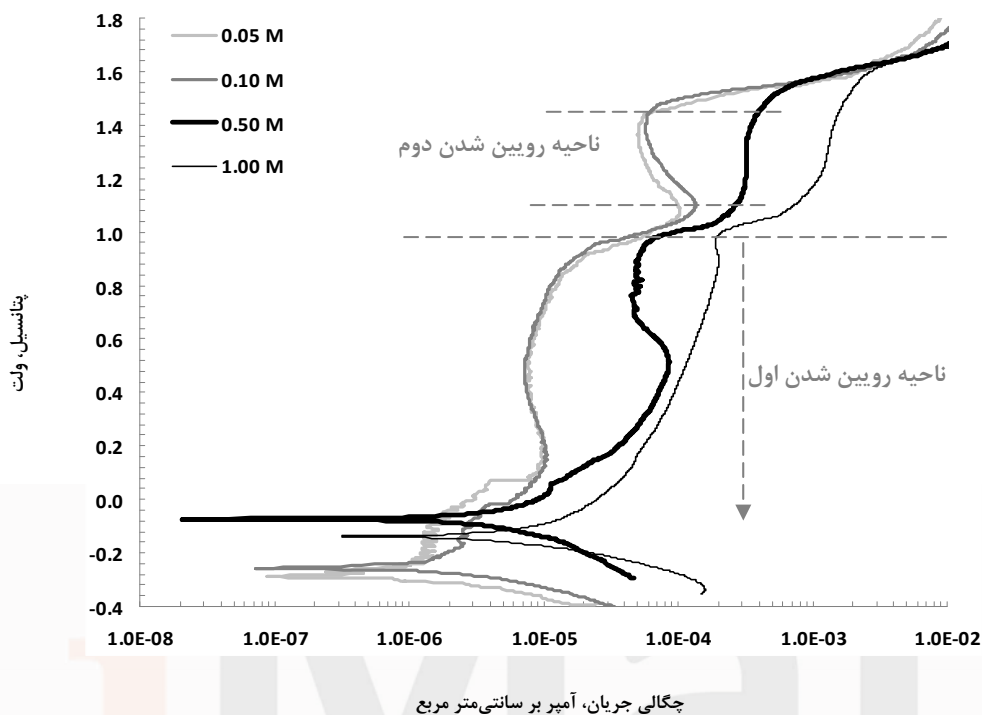
³³ Dong

³⁴ Xu

³⁵ Li

³⁶ Autolab

³⁷ NOVA



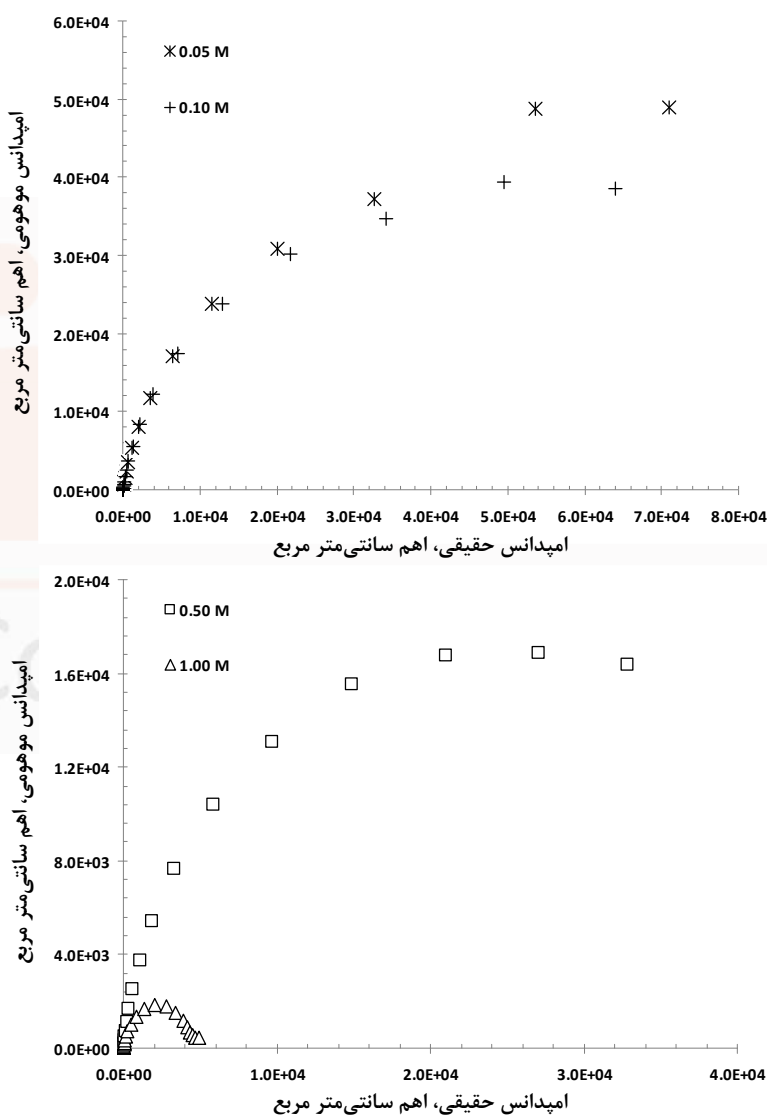
شکل ۱- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در چهار محلول اسید نیتریک.

جدول ۲- تاثیر غلظت محلول‌های اسیدی بر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و همچنین پتانسیل شکست لایه رویین.

چگالی جریان خوردگی (آمپر بر سانتی‌متر مربع)	پتانسیل خوردگی (ولت)	پتانسیل شکست لایه رویین (ولت)	
0.5×10^{-6}	-0.284	0.852	محلول 0.05 مولار اسید نیتریک
1.2×10^{-6}	-0.251	0.963	محلول 0.10 مولار اسید نیتریک
2.8×10^{-6}	-0.076	0.978	محلول 0.50 مولار اسید نیتریک
5.8×10^{-6}	-0.137	0.997	محلول 1.00 مولار اسید نیتریک

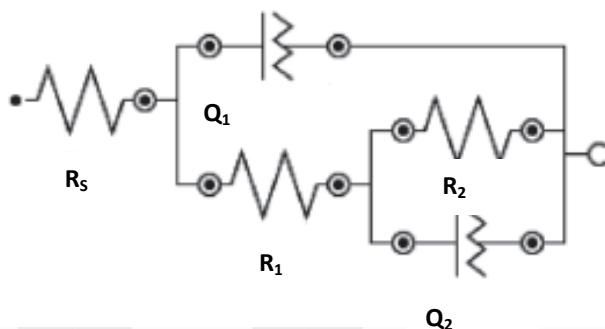
طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۲ (الف) و (ب) منحنی‌های نایکویست حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در چهار محلول اسید نیتریک بعد از غوطه‌وری به مدت زمان ۱ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود منحنی‌های نایکویست دارای رفتار مشابهی هستند و تنها یک حلقه خازنی مشاهده می‌شود و قطر این حلقه‌های خازنی با افزایش غلظت محلول اسیدی کاهش می‌یابد.



شکل ۲- منحنی‌های نایکویست فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در چهار محلول اسید نیتریک بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری.

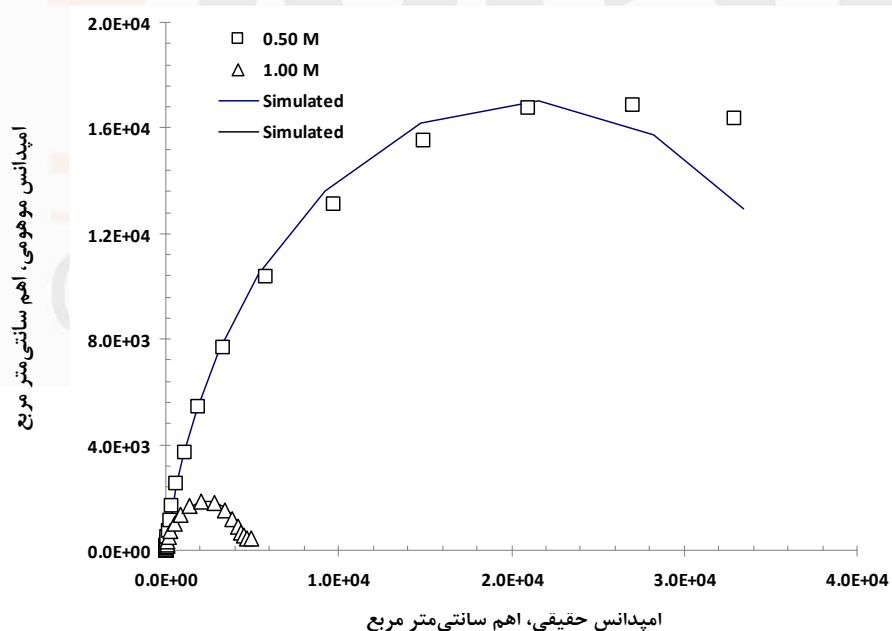
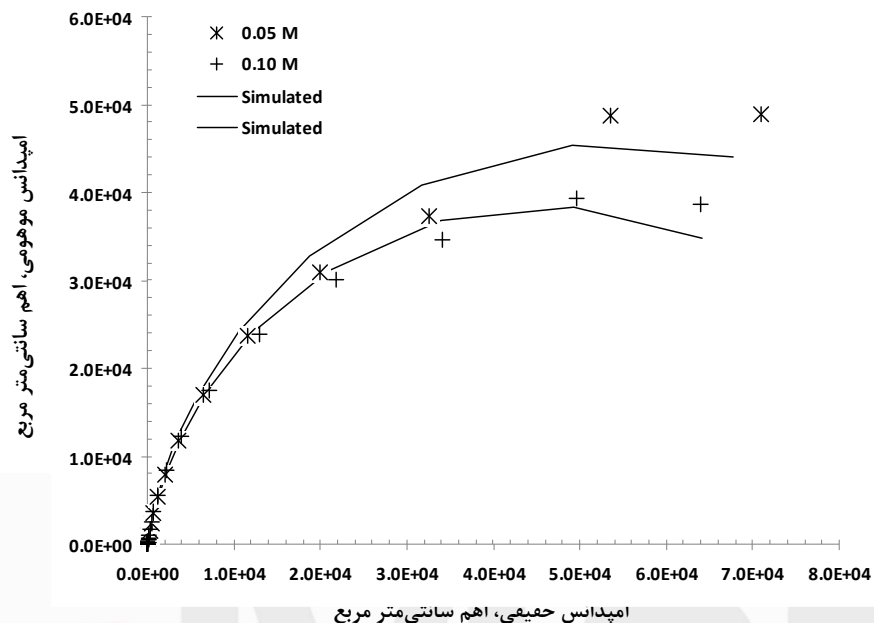
برای مدل‌سازی منحنی‌های نایکویست، از مدار معادل الکتریکی شکل ۳ استفاده شد. در این مدار معادل دو شاخه R/Q نشان‌دهنده واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ داده شده در لایه رویین و در فصل مشترک لایه رویین/محلول است. در این شکل Q_1 و R_1 به ترتیب مقاومت انتقال بار و المان فاز ثابت مربوط به لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک لایه رویین/محلول و Q_2 و R_2 مقاومت و المان فاز ثابت مربوط به لایه رویین است (اسریوا-سردان)^{۳۸}، بلاسکو-تماریت^{۳۹}، گارسیا-گارسیا^{۴۰}، گارسیا-آنتونا^{۴۱}، گیئن بور^{۴۲}، ۲۰۱۲؛ متیکوس-هوک اوویک^{۴۳}، بابیک^{۴۴}، گراباک^{۴۵}، پتروویک^{۴۶}، لاجسی^{۴۷}، ۲۰۱۱).



شکل ۳- مدار معادل الکتریکی مناسب برای مدل‌سازی منحنی‌های نایکویست فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴
(اسریوا-سردان و همکاران، ۲۰۱۲؛ متیکوس-هوک و همکاران، ۲۰۱۱).

در شکل ۴ نمودارهای نایکویست به همراه نمودارهای به دست آمده از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۳ نشان داده شده است و مشاهده می‌شود که انطباق مناسبی بین داده‌های حاصل از آزمایش و منحنی‌های مدل‌سازی شده وجود دارد. در جدول ۳ مقادیر المان‌های حاصل از مدل‌سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول اسید نیتریک، مقاومت انتقال بار و مقاومت لایه رویین کاهش یافته است و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون که حاصل جمع این دو مقاومت می‌باشد (لئو و همکاران، ۲۰۱۲)، نیز کاهش می‌یابد.

- ³⁸ Escrivà-Cerdán
- ³⁹ Blasco-Tamarit
- ⁴⁰ García-García
- ⁴¹ García-Antóna
- ⁴² Guenbour
- ⁴³ Metikoš-Hukovic
- ⁴⁴ Babic
- ⁴⁵ Grubac
- ⁴⁶ Petrovic
- ⁴⁷ Lajçi



شکل ۴- منحنی های ناپکویست فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و منحنی های حاصل از مدل سازی با مدار معادل شکل ۳.

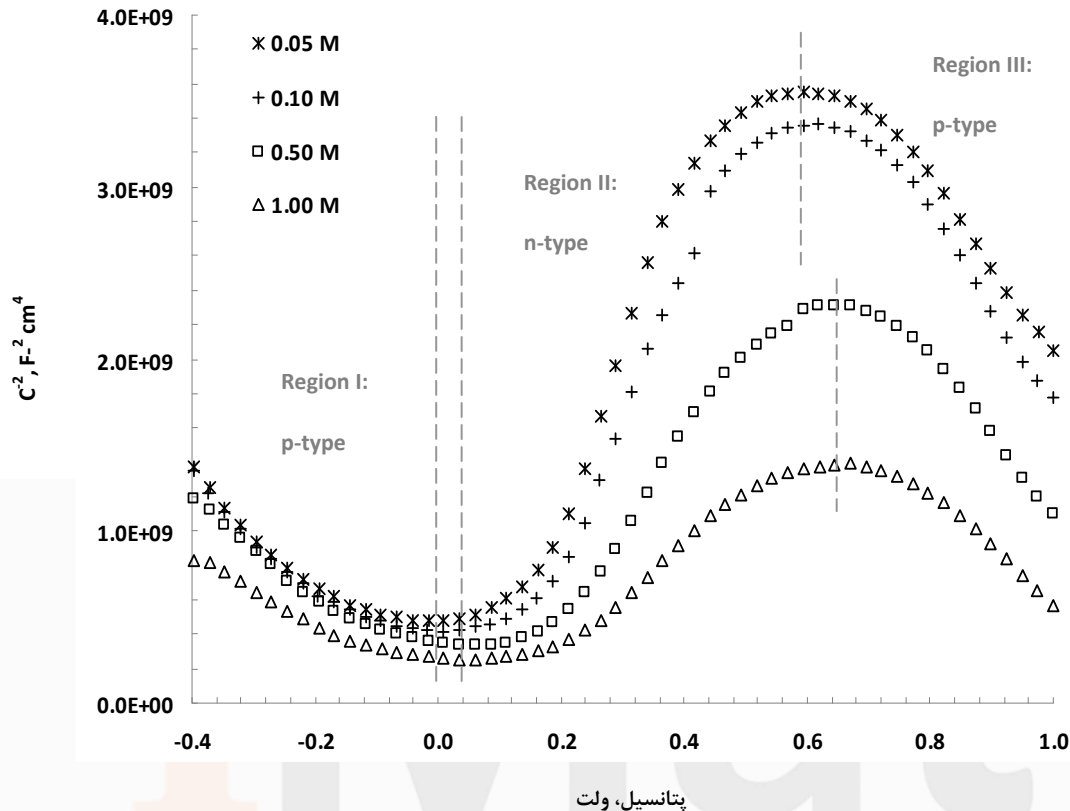
جدول ۳- مقادیر المان های حاصل از مدل سازی با استفاده از مدار معادل شکل ۳.

n_2	Y_2	R_2	n_1	Y_1	R_1	R_s	
	$(\mu F cm^{-2} s^{-1})$	$(K\Omega cm^2)$		$(\mu F cm^{-2} s^{-1})$	(Ωcm^2)	(Ωcm^2)	
۰/۸۳۶	۰/۴۶۳	۱۰۹/۵	۰/۹۷۵	۰/۳۴۶	۱۵/۴۱	۲۴/۶۱	محلول ۰/۰۵ مولار
۰/۸۳۰	۰/۴۶۱	۹۳/۰۲۵	۰/۹۷۵	۰/۳۰۹	۱۶/۵۱	۱۳/۴	محلول ۰/۱۰ مولار
۰/۹۹۲	۰/۴۹۴	۴۱/۶۶	۰/۸۶۲	۰/۸۶۵	۱۱/۷	۴/۸۴	محلول ۰/۵۰ مولار
۰/۷۹۰	۰/۸۲۰	۴/۷۳	۰/۹۶۵	۰/۳۶۰	۴/۷۶	۲/۶۸	محلول ۱/۰۰ مولار

آزمون موت- شاتکی

آزمون موت- شاتکی یکی از روش های تعیین رفتار نیمه هادی نوع-n و یا نوع-p لایه رویین و همچنین بررسی عیوب موجود در آن است. شکل ۵ منحنی های موت- شاتکی برای لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ در محلول های ۰/۰۵، ۰/۱۰، ۰/۵۰ و ۱/۰۰ مولار اسید نیتریک بعد از غوطه وری به مدت زمان ۱ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می دهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود منحنی های موت- شاتکی دارای رفتار مشابهی هستند و سه ناحیه مجزا برای آن ها مشاهده می شود. ناحیه اول در پتانسیل های کمتر از ۰/۰ ولت قرار دارد که شیب آن منفی است و نشان دهنده لایه رویین تشکیل شده نوع-p است. در ناحیه دوم که از پتانسیل ۰/۰۵ تا حدود ۰/۶ ولت را شامل می شود، شیب مثبت نشان دهنده رفتار نیمه هادی نوع-n برای لایه رویین تشکیل شده است. برای رفتار نوع-n، شیب به طور معکوس با چگالی دهنده های الکترون $(N_D)^{48}$ متناسب است. در نهایت برای پتانسیل های بیش تر از ۰/۶ ولت (ناحیه سوم)، شیب منفی می شود که نشان دهنده لایه رویین تشکیل شده نوع-p است. برای رفتار نوع-p، شیب به طور معکوس با چگالی گیرنده های الکترون $(N_A)^{49}$ متناسب است. منحنی های موت- شاتکی در شکل ۵ مانند منحنی های گزارش شده برای لایه رویین تشکیل شده روی فولادهای زنگ نزن آستنیتی در محیط های اسیدی مشابه است (داتا^{۵۰}، دی^{۵۱}، ۲۰۰۶؛ گابن^{۵۳}، ویولمین^{۵۴}، اولترا^{۵۵}، ۲۰۰۴؛ ماک^{۵۶}، ساجدل^{۵۷}، کیسرا^{۵۸}، نوتنی^{۵۹}، وستا^{۶۰}، ۲۰۰۶).

⁴⁸ Donor density (N_D)
⁴⁹ Acceptor density (N_A)
⁵⁰ Dutta
⁵¹ Dey
⁵² De
⁵³ Gaben
⁵⁴ Vuillemin
⁵⁵ Oltra
⁵⁶ Macak
⁵⁷ Sajdl
⁵⁸ Kucera



شکل ۵- منحنی‌های موت-شاتکی فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در چهار محلول اسید نیتریک بعد از ۱ ساعت غوطه‌وری.

به‌طور کلی برای رفتار نیمه‌هادی نوع-p و نوع-n به‌ترتیب معادلات موت-شاتکی به‌صورت روابط ۱ و ۲ است (داتا و همکاران، ۲۰۰۶؛ گابن و همکاران، ۲۰۰۴؛ مکاک و همکاران، ۲۰۰۶):

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

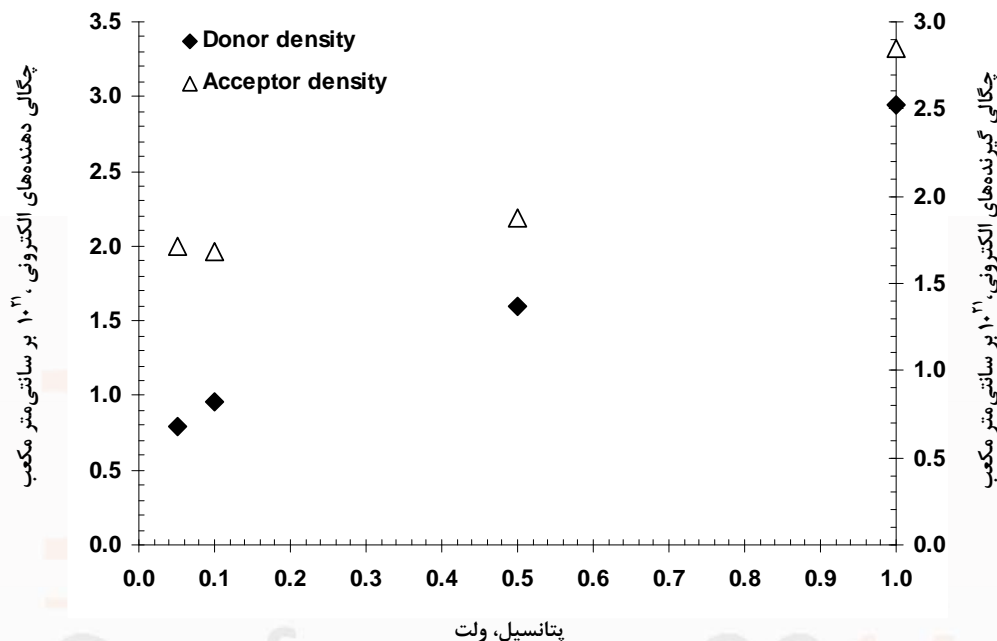
$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2)$$

در این معادلات، ϵ ثابت دی الکتریک لایه رویین، ϵ_0 نفوذپذیری خلا (8.85×10^{-14} F/m)، e بار الکتریکی الکترون (1.6×10^{-19} C)، N_A و N_D برحسب m^{-3} پتانسیل اعمالی برحسب ولت، E_{fb} پتانسیل فلت، k_B ثابت بولتزمن

⁵⁹ Novotny

⁶⁰ Vosta

$(1.3807 \times 10^{-23} \text{ J/K})$ 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 ϵ_0 ، e و $\hat{\epsilon}$ (۱۵/۶) می‌توان به دست آورد (کیائو^{۶۱}، زنگ^{۶۲}، کی^{۶۳}، اوکافور^{۶۴}، ۲۰۰۹؛ یانگ^{۶۵}، گیو^{۶۶}، لیو^{۶۷}، ۲۰۱۰؛ لی^{۶۸}، لی^{۶۹}، ونگ^{۷۰}، ونگ^{۷۱}، ۲۰۰۶).
در شکل ۶ مقادیر چگالی دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی برای لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ در چهار محلول اسید نیتریک ارائه شده است.



شکل ۶- تاثیر غلظت محلول اسید نیتریک بر مقادیر چگالی دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی محاسبه شده.

- ⁶¹ Qiao
- ⁶² Zheng
- ⁶³ Ke
- ⁶⁴ Okafor
- ⁶⁵ Yang
- ⁶⁶ Guo
- ⁶⁷ Liu
- ⁶⁸ Li
- ⁶⁹ Li
- ⁷⁰ Wang
- ⁷¹ Wang

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود چگالی دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی در محدوده 10^{21} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارد که برای دیگر فولادهای زنگ‌زن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه نیز گزارش شده است (اوگازی^{۷۲} و همکاران، ۲۰۱۰). به‌طور مثال چگالی دهنده‌های الکترونی برای لایه رویین فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ در محلول اسید سولفوریک، $10^{21} \times 3/8$ بر سانتی‌متر مکعب گزارش شده است (دی پائولا^{۷۳}، ۱۹۸۹). در بررسی تاثیر تنش الاستیک بر خواص نیمه‌هادی لایه رویین فولاد زنگ‌زن ۳۱۶ کم کربن در محلول ۰/۰۲ مولار کلرید سدیم، چگالی دهنده‌های الکترونی را 10^{21} بر سانتی‌متر مکعب گزارش شده است (ویگنال^{۷۴}، الترا^{۷۵}، ورنیو^{۷۶}، کودریوس^{۷۷}، ۲۰۰۱؛ ویگنال^{۷۸}، الترا^{۷۸}، ورنیو^{۷۸}، کودریوس^{۷۸}، ۲۰۰۲). در شکل ۶ هم‌چنین مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت محلول، چگالی دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده کاهش خواص محافظتی لایه رویین است.

نتیجه‌گیری

- ۱) منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ دارای رفتار رویین عالی در چهار محلول اسید نیتریک است. هم‌چنین نتایج آشکار ساخت که مقادیر چگالی جریان و پتانسیل خوردگی و هم‌چنین پتانسیل شکست، با افزایش غلظت محلول اسیدی افزایش می‌یابند.
- ۲) نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است: ثابت زمانی اول مربوط به فرایند انتقال بار مرتبط و ثابت زمانی دوم مربوط به لایه رویین است.
- ۳) هم‌چنین نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که با افزایش غلظت محلول اسید نیتریک، مقاومت انتقال بار و مقاومت لایه رویین و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون (که از حاصل جمع آن‌ها به‌دست می‌آید) نیز کاهش می‌یابد.
- ۴) آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که در منحنی‌های موت-شاتکی فولاد زنگ‌زن ۳۰۴، به‌ترتیب سه رفتار نیمه‌هادی نوع-p، نوع-n و نوع-p مشاهده می‌شود که مانند منحنی‌های موت-شاتکی دیگر فولادهای زنگ‌زن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه است.
- ۵) هم‌چنین نتایج آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که چگالی دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی به‌دست آمده برای فولاد زنگ‌زن ۳۰۴ مانند دیگر فولادهای زنگ‌زن آستنیتی در محیط‌های اسیدی مشابه، در محدوده 10^{21} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارد.
- ۶) هم‌چنین نتایج آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که با افزایش غلظت محلول اسیدی، چگالی دهنده‌ها و گیرنده‌های الکترونی افزایش می‌یابند که نشان‌دهنده کاهش خواص محافظتی لایه رویین است.

مراجع

Clayton, C., & Lu, Y. (1986). "A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition". *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 133, Pp. 2465-2473.

⁷² Oguzie

⁷³ Di Paola

⁷⁴ Vignal

⁷⁵ Oltra

⁷⁶ Verneau

⁷⁷ Coudreuse

⁷⁸ Valot

- Da Cunha Belo, M., Hakiki, N., & Ferreira, M. (1999). "Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type Alloy 600: influence of the alloying elements". *Electrochimica acta*, Vol. 44, Pp. 2473-2481.
- Dutta, R., Dey, G., & De, P. (2006). "Characterization of microstructure and corrosion properties of cold worked Alloy 800". *Corrosion science*, Vol.48, Pp. 2711-2726.
- Escrivà-Cerdán, C., Blasco-Tamarit, E., García-García, D., García-Antón, J., & Guenbour, A. (2012). "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, Pp. 248-256.
- Feng, Z., Cheng, X., Dong, C., Xu, L., & Li, X. (2010). "Effects of dissolved oxygen on electrochemical and semiconductor properties of 316L stainless steel". *Journal of Nuclear Materials*, Vol.407, Pp. 171-177.
- Gaben, F., Vuillemin, B., & Oltra, R. (2004). "Influence of the chemical composition and electronic structure of passive films grown on 316L SS on their transient electrochemical behavior". *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 151, Pp. B595-B604.
- Kamrunnahr, M., Bao, J., & Macdonald, D. D. (2005). "Challenges in the theory of electron transfer at passive interfaces". *Corrosion science*, Vol. 47, Pp. 3111-3139.
- Krishnamurthy, B., White, R. E., & Ploehn, H. J. (2001). "Non-equilibrium point defect model for time-dependent passivation of metal surfaces". *Electrochimica acta*, Vol. 46, Pp. 3387-3396.
- Li, N., Li, Y., Wang, S., & Wang, F. (2006). "Electrochemical corrosion behavior of nanocrystallized bulk 304 stainless steel". *Electrochimica acta*, Vol. 52, Pp. 760-765.
- Liu, J., & Macdonald, D. D. (2001). "The passivity of iron in the presence of ethylenediaminetetraacetic acid. II. The defect and electronic structures of the barrier layer". *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 148, Pp. B425-B430.
- Luo, H., Dong, C., Li, X., & Xiao, K. (2012). "The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride". *Electrochimica acta*, Vol. 64, Pp. 211-220.
- Macák, J., Sajdl, P., Kučera, P., Novotný, R., & Vošta, J. (2006). "In situ electrochemical impedance and noise measurements of corroding stainless steel in high temperature water". *Electrochimica acta*, Vol. 51, Pp. 3566-3577.
- Macdonald, D. D. (2004). Passive films: nature's exquisitely nano-engineered protection system. *Current Applied Physics*, Vol. 4, Pp. 129-132.
- Macdonald, D. D., Sun, A., Priyantha, N., & Jayaweera, P. (2004). "An electrochemical impedance study of Alloy-22 in NaCl brine at elevated temperature: II. Reaction mechanism analysis". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 572, Pp. 421-431.
- Metikoš-Huković, M., Babić, R., Grubač, Z., Petrović, Ž., & Lajči, N. (2011). "High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution". *Corrosion science*, Vol. 53, Pp. 2176-2183.
- Nanjo, H., Fujimura, M., Laycock, N., Xia, Z., Nishioka, M., Ishikawa, I., & Onagawa, J. (2006). "Nanoscale surface properties of iron treated by electrochemical and physico-chemical methods". *Current Applied Physics*, Vol. 6, Pp. 448-452.
- Oguzie, E. E., Li, J., Liu, Y., Chen, D., Li, Y., Yang, K., & Wang, F. (2010). "The effect of Cu addition on the electrochemical corrosion and passivation behavior of stainless steels". *Electrochimica acta*, Vol. 55, Pp. 5028-5035.
- Paola, A. D. (1989). "Semiconducting properties of passive films on stainless steels". *Electrochimica acta*, Vol. 34, Pp. 203-210.
- Qiao, Y., Zheng, Y., Ke, W., & Okafor, P. (2009). "Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions". *Corrosion science*, Vol. 51, Pp. 979-986.
- Sánchez, M., Gregori, J., Alonso, M., García-Jareño, J., & Vicente, F. (2006). "Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores". *Electrochimica acta*, Vol. 52, Pp. 47-53.
- Sato, N. (1982). "Anodic breakdown of passive films on metals". *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 129, Pp. 255-260.

- Vignal, V., Oltra, R., Verneau, M., & Coudreuse, L. (2001). "Influence of an elastic stress on the conductivity of passive films". *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 303, Pp. 173-178.
- Vignal, V., Valot, C., Oltra, R., Verneau, M., & Coudreuse, L. (2002). "Analogy between the effects of a mechanical and chemical perturbation on the conductivity of passive films". *Corrosion science*, Vol. 44, Pp. 1477-1496.
- Yang, Y., Guo, L.-j., & Liu, H. (2010). "Effect of fluoride ions on corrosion behavior of SS316L in simulated proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) cathode environments". *Journal of Power Sources*, Vol. 195, Pp. 5651-5659.

iMat
Conference 2014