

بررسی رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در یک محلول قلیایی با روش موت- شاتکی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

آرش فتاح‌الحسینی^{۱*}، امید ایمان طلب^۲

۱- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

*a.fattah@basu.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۲/۰۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۰۳/۱۹)

چکیده

در این تحقیق، رفتار الکتروشیمیایی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در یک محیط قلیایی بررسی شد. منحنی‌های پلاریزاسیون نشان دادند که این فولاد زنگ‌نزن در محیط قلیایی، رفتار روئین قابل قبولی را ارائه می‌دهد. نتایج آزمون‌های موت- شاتکی نشان داد که رفتار نیمه‌هادی لایه روئین فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن از نوع p-می‌باشد. همچنین نتایج آزمون‌های موت- شاتکی نشان داد که چگالی گیرنده‌های الکترونی در محدوده ۱۰^{۱۱} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارد و با افزایش زمان کاهش می‌یابد. نتایج طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی آشکار ساخت که با افزایش زمان تشکیل لایه روئین از ۱ به ۱۲ ساعت، مقاومت لایه روئین و مقاومت انتقال بار و در نتیجه مقاومت پلاریزاسیون افزایش می‌یابد که به واسطه افزایش ضخامت لایه روئین است.

واژه‌های کلیدی:

فولاد زنگ‌نزن، لایه روئین، آزمون موت- شاتکی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، محلول قلیایی.

۱- مقدمه

مختلفی ارائه شده که در این میان استفاده از میلگردهایی از جنس فولاد زنگ‌نزن یکی از بهترین راه‌ها است و استفاده از آن‌ها به سبب مقاومت به خوردگی بالا در محیط‌های قلیایی در حال افزایش است [۵-۸]. جایگزینی فولادهای کم کربن با فولادهای زنگ‌نزن، کاهش بیش از ۵۰ درصد هزینه‌های نگهداری همراه با افزایش عمر کاری تا بیش از ۱۰۰ سال، حتی در محیط‌های خوردنده‌تر را نشان

طبیعت قلیایی بتن، که با فازهای مختلفی مشخص شده و pH آن به‌طور معمول بین ۱۲/۵ تا ۱۳/۵ می‌باشد، باعث ایجاد یک لایه محافظ روی سطح و در نتیجه محافظت انواع فولادهای کم کربن و دیگر فولادها در بتن‌های مستحکم شده می‌شود. این در حالی است که حضور اکسیژن، آب و مقدار مناسبی از یون کلر و یا دی‌اکسید کربن، می‌تواند باعث تخریب لایه محافظ و وقوع خوردگی شود [۱-۴]. برای کاهش خوردگی، راه‌حل‌های

حاصل در شرایط پتانسیل مدار باز است. دلیل انتخاب پتانسیل مدار باز، آن است که فرآیند واقعی روئین شدن را شبیه سازی می کند [۶-۸].

۲- مواد و روش تحقیق

در این پژوهش از الکترودهای از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ کم کربن با مساحت ۱ سانتی متر مربع، با ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) ۰/۰۳ کربن، ۱۹/۱ کروم، ۹/۳۵ نیکل، ۰/۰۳ فسفر، ۰/۰۳ گوگرد، ۰/۴۵ سیلیسیم، ۱/۶۶ منگنز و باقی مانده آهن به عنوان الکتروود کار استفاده شد.

برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، پس از اتصال سیم مسی روکش دار به نمونه‌ها و مانع، عملیات سنباده زنی تر تا سنباده ۱۰۰۰ و عملیات چربی زدایی انجام شد. سپس نمونه‌ها با آب دوبار تقطیر و پس از آن با اتانول شسته و پس از خشک کردن با دمش هوا، به سرعت تحت آزمون‌ها قرار گرفتند.

تمامی آزمون‌ها با استفاده از سل استاندارد سه الکترودی که شامل یک عدد الکتروود کار، یک عدد الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود نقره/کلرید نقره به عنوان الکتروود مرجع انجام شدند. برای انجام تمامی آزمون‌ها، از محلول ۰/۱ مولار هیدروکسید سدیم + ۰/۱ مولار هیدروکسید پتاسیم، به عنوان محلول شبیه سازی بتن از نظر pH استفاده شد [۱۹-۲۰].

به منظور ارزیابی رفتار خوردگی و بررسی تاثیر زمان بر تشکیل لایه روئین فولاد زنگ نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه سازی بتن و المان‌های مدار معادل الکتریکی، ابتدا هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت نگه داری شد. سپس آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (با نرخ رویش ۱ میلی ولت بر ثانیه [۲۱-۲۲]) و همچنین طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل مدار باز و در محدوده فرکانسی ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۱۰ میلی هرتز با دامنه طول موج ۱۰ میلی ولت انجام شد [۲-۴].

جهت بررسی خواص نیمه هادی و تعیین نوع لایه روئین تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه سازی بتن، آزمون موت-شاتکی انجام شد. برای انجام آزمون

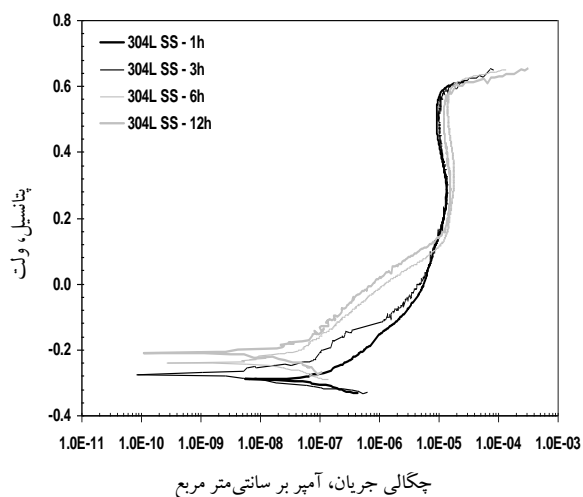
می دهد. در تحقیقات سال‌های اخیر کاربرد فولادهای زنگ نزن در بتن‌های مسلح در درجه اول روی فولاد زنگ نزن آستیتی و سپس دیگر انواع این فولادها متمرکز شده است [۷-۹].

مقاومت به خوردگی فولادهای زنگ نزن، ناشی از وجود لایه روئین است که ضخامتی در حدود ۱ تا ۴ نانومتر دارد. رفتار الکتروشیمیایی این لایه‌ها، عامل مهمی است که روئین شدن و در نتیجه مقاومت به خوردگی را کنترل می کند. این رفتار به چندین متغیر وابسته است که شامل ترکیب شیمیایی، دمای محیط، زمان، pH و ترکیب شیمیایی الکتروولت می باشد. به طور کلی ساختار لایه روئین در تمامی محلول‌های اسیدی، خنثی یا قلیایی، دولایه است و رفتار لایه روئین به این ساختار پیچیده مربوط می شود که شامل لایه داخلی غنی از هیدروکسید و اکسید کروم و لایه خارجی غنی از اکسید آهن است [۹-۱۳].

با توجه به این که مقاومت به خوردگی عالی فولادهای زنگ نزن به خواص محافظتی لایه‌های روئین بستگی دارد، بیشتر تحقیقات بر شناخت این لایه‌ها متمرکز شده است [۱۴-۱۵]. در این میان طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی روشی توانا برای بررسی مکانیزم روئین شدن است. به طور کلی یک پدیده الکتروشیمیایی را می توان با به دست آوردن معادله امپدانس آن مطالعه کرد. به طور کلی، طیف امپدانس به کمک مدار معادل آن مدل سازی و سپس طیف تجربی مورد نظر با آن تطبیق داده می شود و به این ترتیب مقادیر المان‌های مدار معادل به دست می آید. سپس این مقادیر به پدیده‌ای شیمیایی- فیزیکی ارتباط داده می شود تا ثابت شود که مدار معادل حاصله، نمایش قابل قبولی از پدیده‌های در حال اتفاق است.

تحقیقات گوناگونی در مورد روئین شدن فولادها در محلول شبیه سازی بتن انجام شده، در حالی که در مورد تاثیر زمان بر روئین شدن این فولادها پژوهش‌ها بسیار اندک است [۱۶-۲۰]. با توجه به دقت بالای طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در تحلیل مکانیزم‌های الکتروشیمیایی، هدف از این تحقیق بررسی تاثیر زمان بر رشد لایه روئین فولاد زنگ نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه سازی بتن و بر المان‌های مدار معادل الکتریکی

۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از غوطه‌وری در زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، پتانسیل خوردگی با افزایش زمان غوطه‌وری به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال یافته است. هم‌چنین در این شکل مشاهده می‌شود که محدوده روین شدن فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل‌های حدود ۰/۶ ولت است و از پتانسیل‌های بیش از ۰/۶ ولت، فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن وارد منطقه روین گذرا می‌شود که در این ناحیه با افزایش پتانسیل، چگالی جریان به شدت افزایش می‌یابد.



شکل (۲): منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از گذشت ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز (نرخ روبش برابر ۱ میلی‌ولت در ثانیه).

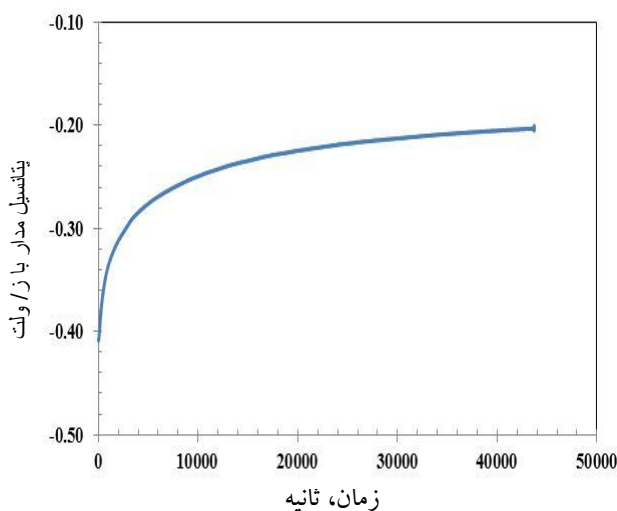
در جدول ۱ مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داده شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود بعد از غوطه‌وری الکترودهای کار از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت، پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به ترتیب افزایش و کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده تشکیل لایه روین با خواص محافظتی و ضخامت بیش‌تر است.

موت-شاتکی، پس از قرارگیری هر نمونه در پتانسیل مدار باز به مدت زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت، تغییرات ظرفیت خازنی برحسب پتانسیل اعمالی از پتانسیل ۰/۶ تا ۰/۱- ولت با نرخ روبش ۲۵ میلی‌ولت بر ثانیه رسم شد. برای انجام تمامی آزمون‌های الکتروشیمیایی، از دستگاه پتانسیوستات/ گالوانوستات $\mu\text{autolab}$ و نرم‌افزار NOVA استفاده شد و برای اطمینان از نتایج، هر آزمون الکتروشیمیایی سه بار تکرار شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تغییرات پتانسیل مدار باز

در شکل ۱ تغییرات پتانسیل مدار باز برحسب زمان به صورت پیوسته تا ۱۲ ساعت اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با گذشت زمان، پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال می‌یابد و این روند برای تغییرات پتانسیل مدار باز دیگر فولادهای زنگ‌نزن در محیط‌های قلبایی مشابه نیز مشاهده می‌شود [۵، ۸ و ۲۱].



شکل (۱): نمودار تغییرات پتانسیل مدار باز فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن به صورت پیوسته تا ۱۲ ساعت.

۳-۲- پلاریزاسیون پتانسیودینامیک

شکل ۲ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک فولاد زنگ‌نزن

موت- شاتکی دارای رفتار مشابهی هستند و شیب آن‌ها تا پتانسیل ۰/۶ ولت، منفی است که نشان‌دهنده لایه روپین تشکیل شده نوع-p است. برای رفتار نوع-p، C^{-2} برحسب پتانسیل به طور خطی با شیب منفی تغییر می‌کند که این شیب به طور معکوس با چگالی گیرنده‌های الکترون (N_A) متناسب است. منحنی‌های موت- شاتکی در شکل ۳ مانند منحنی‌های گزارش شده برای لایه روپین تشکیل شده روی دیگر فولادهای زنگ‌نزن در محیط‌های قلیایی است. به طور کلی برای رفتار نیمه‌هادی نوع-p و نوع-n به ترتیب معادلات موت- شاتکی به صورت روابط ۱ و ۲ است [۲۳-۲۴]:

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

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

در این معادلات، $\hat{\epsilon}$ ثابت دی الکتریک لایه روپین، ϵ_0 نفوذپذیری خلا ($10^{-14} \times 8.85 \text{ F/m}$)، e بار الکتریکی الکترون ($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)، N_A چگالی گیرنده‌های الکترونی برای لایه روپین نوع-p برحسب m^{-3} چگالی دهنده‌های الکترونی برای لایه روپین نوع-n برحسب m^{-3} پتانسیل اعمالی برحسب ولت، E_{fb} پتانسیل فلت، k_B ثابت بولتزمن (J/K) 1.38×10^{-23} و T دما برحسب درجه کلون 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 $\hat{\epsilon}$ می‌توان به دست آورد [۲۳-۲۴].

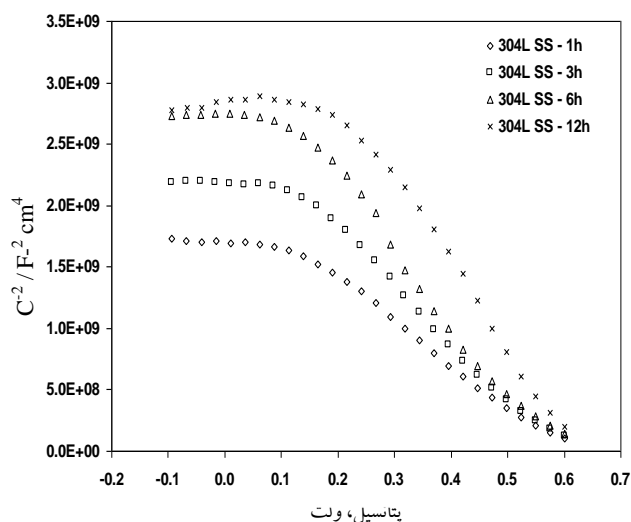
در جدول ۲ شیب منحنی‌های موت- شاتکی و مقادیر چگالی گیرنده‌های الکترونی برای لایه روپین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از غوطه‌وری در زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت تحت شرایط پتانسیل مشاهده می‌شود، چگالی گیرنده‌های الکترونی به دست آمده در محدوده 10^{21} بر سانتی متر مکعب قرار دارد و با افزایش زمان کاهش می-

جدول (۱): مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی به دست آمده از منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک شکل ۲.

زمان (ساعت)	پتانسیل خوردگی (ولت)	چگالی جریان خوردگی (میکرو آمپر بر سانتی متر مربع)
۱	-۰/۲۹۰	۰/۰۹۱
۳	-۰/۲۷۵	۰/۰۳۷
۶	-۰/۲۴۰	۰/۰۲۸
۱۲	-۰/۲۱۲	۰/۰۲۱

۳-۳- آزمون موت- شاتکی

یکی از روش‌های تعیین رفتار نیمه‌هادی نوع-n و یا نوع-p لایه روپین و هم‌چنین بررسی عیوب موجود در آن، آزمون موت- شاتکی است. شکل ۳ منحنی‌های موت- شاتکی برای لایه روپین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از غوطه‌وری در زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت تحت شرایط پتانسیل مدار باز را نشان می‌دهد.



شکل (۳): منحنی‌های موت- شاتکی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از گذشت ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود تمامی منحنی‌های

شد [۲۵-۲۶]:

۱- لایه رویین تشکیل شده روی سطح فلزات و آلیاژها به علت تماس با محیط‌های اکسیدکننده، ساختاری دولایه متشکل از یک لایه محافظ و یک لایه خارجی است.

۲- لایه محافظ یک اکسید یا هیدرید بسیار معیوب است که به-طور معمول دارای ضخامت کم‌تر از ۱۰ نانومتر می‌باشد و به-طرف فلز رشد می‌کند.

۳- خواص لایه محافظ توسط ساختار معیوب آن که در فصل مشترک‌ها تولید و از بین می‌رود، تعیین می‌شود. غلظت عیوب اندازه‌گیری شده به‌طور معمول متجاوز از 10^{21} بر سانتی‌متر مکعب است که به‌مراتب از غلظت عیوب در زیرلایه بیش‌تر است.

۴- لایه خارجی از طریق هیدرولیز کاتیون‌های خارج شده از لایه محافظ و سپس رسوب فازهای کم و بیش استوکیومتری (مانند اکسید، هیدروکسید، اکسی هیدروکسید، کربنات‌ها، کلریدها و غیره که بستگی به شرایط تشکیل دارد) یا با استحاله سطح خارجی لایه محافظ تشکیل می‌شود.

۵- برای برخی فلزات مانند نیکل و کروم، لایه محافظ عامل اصلی رویین شدن است. در حالی که در سیستم‌های دیگر مانند فلزات والو و آلیاژهای آن‌ها و آهن (به‌ویژه در دماهای بالا) لایه خارجی می‌تواند پوشش بسیار مقاومی را تشکیل دهد که به‌طور موثری فلز فعال و لایه محافظ را از محیط خورنده جدا می‌سازد.

۶- مدل عیوب نقطه‌ای فرض می‌کند که عموماً عیوب نقطه‌ای در لایه محافظ، جاهای خالی آنیونی (V_O^{\bullet})، جاهای خالی کاتیونی (V_M^{\bullet}) و کاتیون‌های بین‌نشین (M_i^{\bullet}) هستند که در فصل مشترک فلز/ لایه رویین و لایه رویین/ محلول تولید و نابود می‌شوند. جاهای خالی کاتیونی از فصل مشترک لایه رویین/ محلول به‌طرف فصل مشترک فلز/ لایه رویین حرکت می‌کند، در حالی که جاهای خالی آنیونی و کاتیون‌های بین‌نشین در جهت معکوس حرکت می‌کنند که در شکل ۴ نشان داده شده است.

باید که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویینی روی سطح است که خواص محافظتی قابل قبولی را از خود نشان می‌دهد. برای آشکارتر شدن موضوع، توضیحات تکمیلی در بخش ۳-۴ آورده خواهد شد.

جدول (۲): مقادیر چگالی گیرنده‌های الکترونی محاسبه شده با استفاده از منحنی‌های موت-شاتکی.

زمان (ساعت)	شیب ناحیه خطی (بر سانتی‌متر مکعب-ولت)	چگالی گیرنده‌های الکترون (بر سانتی‌متر مکعب)
۱	$34/9 \times 10^8$	$2/58 \times 10^{21}$
۳	$40/1 \times 10^8$	$2/25 \times 10^{21}$
۶	$57/1 \times 10^8$	$1/58 \times 10^{21}$
۱۲	$76/7 \times 10^8$	$1/33 \times 10^{21}$

۳-۴- مدل عیوب نقطه‌ای (Point Defect Model)

با توجه به این که تشکیل لایه رویین یک فرایند غیرتبادل سبب است، ساختار شبکه‌ای لایه تشکیل شده به‌طور شدیدی اعوجاج یافته خواهد بود. این امر باعث می‌شود که ترکیب شیمیایی لایه رویین، غیراستوکیومتری شود و در نتیجه این لایه‌ها دارای خواص نیمه‌هادی باشند. بسته به این که چه نوع عیبی در درون لایه رویین غالب باشد، این لایه‌ها از خود رفتار نیمه‌هادی نوع-n یا نوع-p نشان می‌دهند. مشخص شده است که خواص الکترونی لایه رویین به‌طور تنگاتنگی با رفتار خوردگی مرتبط می‌باشد [۲۵-۲۶].

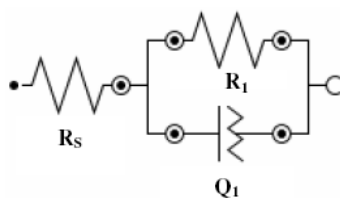
اگرچه تاکنون مدل‌های گوناگونی برای تفسیر خصوصیات لایه‌های رویین ارائه شده است، اما هیچ کدام، به‌جز مدل عیوب نقطه‌ای، توانایی تفسیر و پیش‌بینی خصوصیات الکتروشیمیایی مهم مانند رفتار نیمه‌هادی این لایه‌ها را نداشته‌اند. در این مدل، ساختار لایه رویین به‌شدت معیوب فرض می‌شود و واکنش‌هایی که بین عیوب نقطه‌ای در فصل مشترک فلز/ لایه رویین و لایه رویین/ محلول رخ می‌داد، تعادلی فرض می‌شود. پس از ارائه نسخه اولیه، اصلاحات عمده‌ای روی این مدل انجام شد و آخرین نسخه از این مدل بر پایه فرض‌های قطعی زیر ارائه

همانطور که مشاهده می‌شود تمام منحنی‌های دارای رفتار مشابهی هستند و مقادیر امپدانس در فرکانس‌های کم، بسیار بالا و در حدود چند صد کیلو اهم سانتی‌متر مربع می‌باشد که به دلیل وجود لایه رویین محافظ تشکیل شده روی سطح فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن است [۲۷].

برای مدل‌سازی طیف‌های حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، از ۳ مدار معادل استفاده شده در مراجع برای فولادهای زنگ‌نزن در محیط‌های قلیایی استفاده شد.

مدار معادل رندلس [۲۸]، ساده‌ترین مدار معادلی است که برای مدل‌سازی رفتار لایه رویین استفاده می‌شود. از این مدار معادل زمانی استفاده می‌شود که منحنی نایکویست با یک ثابت زمانی به شکل نیم‌دایره کامل بوده و از حالت ایده‌آل انحرافی نداشته باشد. در حالی که نمودارهای نایکویست به شکل نیم‌دایره ناقص است و نمی‌توان از این مدار استفاده کرد.

به‌طور کلی در بیش‌تر موارد در مدل‌سازی فرآیندهای خوردگی و بررسی رفتار لایه‌های رویین، یک رفتار خازنی را نمی‌توان به‌طور رضایت‌بخشی با یک خازن نشان داد و به‌جای خازن از یک المان فاز ثابت (Constant Phase Element) استفاده می‌شود. در شکل ۶ از المان فاز ثابت به‌جای خازن استفاده شده است. در این مدار معادل، مقاومت انتقال بار (R_1) و المان فاز ثابت (Q_1) مربوط به لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک فولاد/محلول که به‌طور موازی به‌هم متصل‌اند با مقاومت جبران‌ناپذیر محلول (R_s) سری شده‌اند [۲۲ و ۲۹].



شکل (۶): اولین مدار معادل برای مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن [۲۲ و ۲۹].

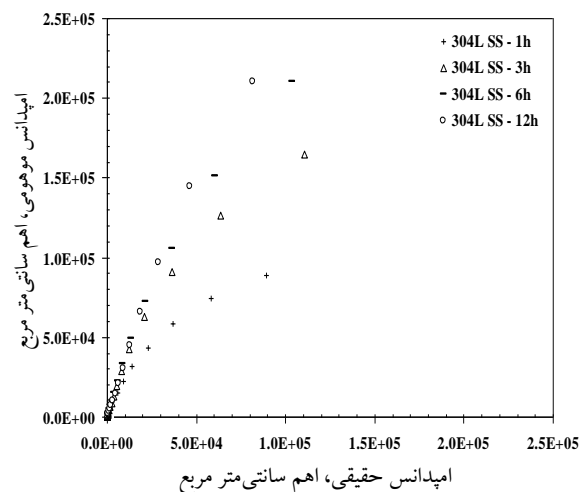
امپدانس ناشی از المان فاز ثابت به‌صورت معادله ۳ به‌دست می‌-

فلز	لایه رویین	محلول
		$M_M \xrightarrow{k_4} M^{\Gamma+} + V_M^{\chi'} + (\Gamma - \chi)e'$
$m + V_M^{\chi'}$	$\xrightarrow{k_1} M_M + v_m + \chi e'$	$M_i^{\chi+} \xrightarrow{k_5} M^{\Gamma+} + (\Gamma - \chi)e'$
m	$\xrightarrow{k_2} M_i^{\chi+} + v_m + \chi e'$	$V_o^- + H_2O \xrightarrow{k_6} O_o + 2H^+$
m	$\xrightarrow{k_3} M_M + \frac{\chi}{2} V_o^- + \chi e'$	$MO_{\chi/2} + \chi H^+ \xrightarrow{k_7} M^{\Gamma+} + \frac{\chi}{2} H_2O + (\Gamma - \chi)e'$
	$\xrightarrow{V_o^-}$	
	$\xrightarrow{M_i^{\chi+}}$	
	$\xleftarrow{V_M^{\chi'}}$	

شکل (۴): واکنش‌های تولید و نابودی عیوب سطحی مطابق با مدل عیوب نقطه‌ای. m اتم فلزی، e' الکترون، M_M کاتیون فلزی در محل کاتیون، $M^{\Gamma+}$ کاتیون فلزی حل شده در محلول، O_o آنیون اکسیژن در محل آنیون و v_m جای خالی در فاز فلزی است [۲۵-۲۶].

۳-۵- طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۵ منحنی‌های نایکویست حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی تحت شرایط پتانسیل مدار باز بعد از گذشت زمان‌های ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت نشان داده شده است.



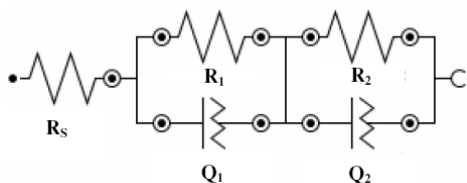
شکل (۵): منحنی‌های نایکویست فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن بعد از گذشت ۱، ۳، ۶ و ۱۲ ساعت غوطه‌وری تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

آید [۲۲ و ۲۹]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (3)$$

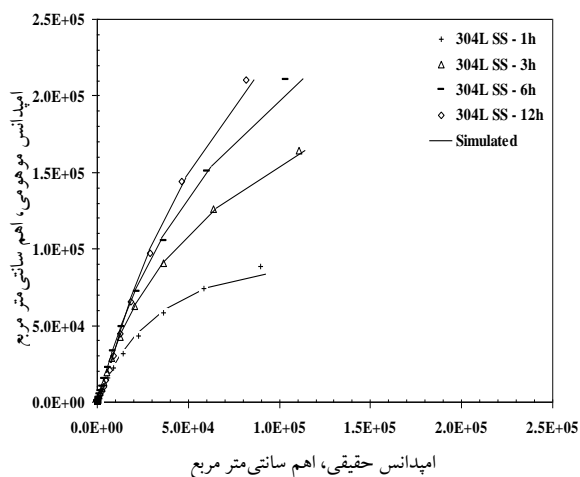
در معادله ۳، Y_0 ادمیتانس (Admittance) المان فاز ثابت است که واحد آن برحسب $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-n}$ می‌باشد و n ضریب غیریکنواختی سطح است و هر دو پارامتر مستقل از فرکانس هستند به طوری که $-1 \leq n \leq 1$ است. می‌توان اثبات کرد که یک المان فاز ثابت به ازای مقدار n برابر ۱، ۰ و -۱ به ترتیب رفتار خازنی خالص، مقاومتی خالص و القایی خالص را نشان می‌دهد [۲۲ و ۲۹].

در مدار شکل ۸، R_1 و Q_1 به ترتیب مقاومت انتقال بار و المان فاز ثابت لایه دو گانه الکترونیکی در فصل مشترک لایه / محلول و R_2 و Q_2 مقاومت و المان فاز ثابت لایه رویین می‌باشند که دو ثابت زمانی را به وجود می‌آورند [۳۰].



شکل (۸): دومین مدار معادل برای مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن [۳۰].

نتایج حاصل از مدل‌سازی با این مدار معادل نشان می‌دهد که انطباق مناسب‌تری بین منحنی‌های نایکویست و مدل‌سازی شده در تمامی زمان‌ها نسبت به مدار اول وجود دارد که در شکل ۹ نشان داده شده است.

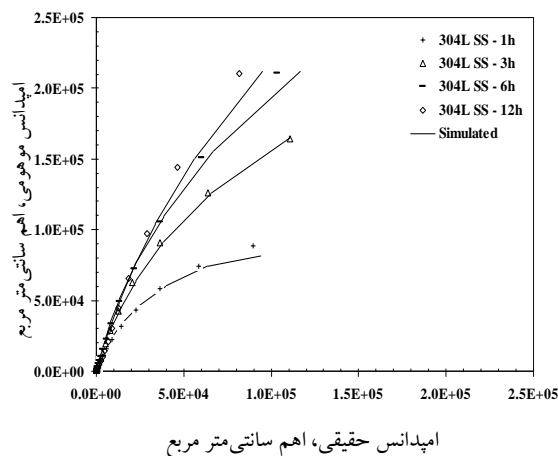


شکل (۹): منحنی نایکویست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۸ برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن.

سومین مدار معادل استفاده شده برای مدل‌سازی رفتار فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این مدار معادل دارای دو ثابت زمانی است. ثابت زمانی اول در این

نتایج حاصل از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۶ نشان می‌دهد که بین منحنی‌های نایکویست و مدل‌سازی شده، انطباق در تمامی زمان‌ها نسبت به مدار معادل رندلس بهتر می‌شود اما رضایت‌بخش نیست که در شکل ۷ این غیرایده‌آل بودن انطباق نشان داده شده است.

دومین مدار معادل‌های استفاده شده برای مدل‌سازی رفتار لایه رویین فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن، در شکل ۸ نشان داده شده است. در این مدار، دو شاخه R/Q سری شده که در نهایت با مقاومت جبران‌ناپذیر محلول (R_s) سری شده‌اند نشان‌دهنده واکنش‌های الکتروشیمیایی رخ داده شده در لایه رویین و در فصل مشترک لایه / محلول است [۳۰].



شکل (۷): منحنی نایکویست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۶ برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن.

در جدول ۳ المان‌های به‌دست آمده از مدل‌سازی با مدار معادل شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقدار χ^2 برای تمامی زمان‌ها، بسیار کوچک است. در این جدول هم‌چنین مشاهده می‌شود با افزایش زمان، مقدار CPE_1 از ۳۷/۶ به $28/3 \mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$ کاهش یافته است و این مقدار بسیار به ظرفیت لایه دوگانه فولاد زنگ‌نزن دوفازی ۲۲۰۵ در محیط مشابه نزدیک است [۲۰]. هم‌چنین دیده می‌شود که مقدار R_1 با افزایش زمان تا دو برابر افزایش یافته که نشان‌دهنده آن است که لایه رویین با گذشت زمان، مقاومت بیشتری در مقابل فرایندهای انتقال بار دارد.

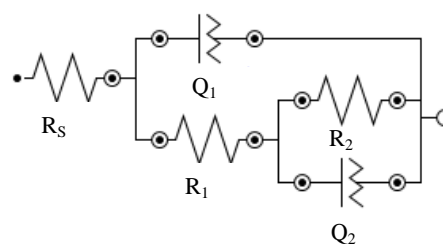
هم‌چنین در جدول ۳ مشاهده می‌شود که مقدار R_2 و CPE_2 با افزایش زمان به ترتیب افزایش و کاهش یافته‌اند که افزایش R_2 نشان‌دهنده تشکیل لایه سطحی پایدار با خواص محافظتی بالا است. در حقیقت وجود کروم و نیکل در فولاد زنگ‌نزن و غنی شدن آن با آهن باعث می‌شود که خواص محافظتی افزایش یابد [۳۴].

جدول (۳): مقادیر المان‌های به‌دست آمده از مدار معادل شکل ۱۰.

Time (h)	۱	۳	۶	۱۲
R_s (Ωcm^2)	۹/۶۱	۹/۹۲	۹/۶۸	۹/۶۷
R_1 ($k\Omega cm^2$)	۵/۹۷	۶/۹۹	۷/۴۱	۱۳/۵۷
CPE_1 ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	۳۷/۶	۳۴/۸	۲۹/۹	۲۸/۳
n_1	۰/۹۱	۰/۹۱	۰/۹۳	۰/۹۳
R_2 ($k\Omega cm^2$)	۲۳۹/۵	۵۳۱/۳	۱۱۰۵/۳	۱۶۶۵/۱
CPE_2 ($\mu\Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{-n}$)	۲۴/۸	۱۵/۱	۱۳/۸	۲۱/۲
n_2	۰/۷۳	۰/۷۹	۰/۷۳	۰/۸۱
χ^2	۰/۰۰۷	۰/۰۳۶	۰/۲۵	۰/۰۲۸

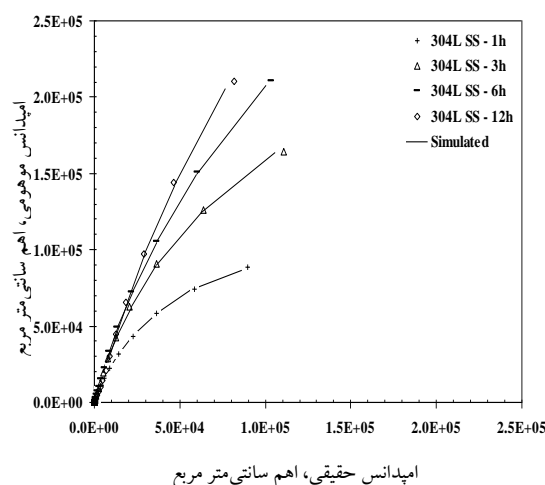
در شکل ۱۲ تغییرات مقاومت پلاریزاسیون، که از جمع مقاومت انتقال بار و مقاومت لایه رویین به‌دست می‌آید، برحسب زمان رویین شدن تحت شرایط پتانسیل مدار باز نشان داده شده است و مشاهده می‌شود مقاومت پلاریزاسیون با افزایش زمان، افزایش

مدار معادل، مربوط به فرکانس‌های بالا و میانی است که به فرایند انتقال بار مرتبط است و با مقاومت انتقال بار (R_1) و ظرفیت خازنی لایه دوگانه الکتریکی (Q_1) به صورت موازی بیان می‌شود. در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس‌های کم است که به فرایندهای اکسایش و کاهش که در سطح لایه اتفاق می‌افتند، مرتبط می‌شود و R_2 و Q_2 به ترتیب مقاومت و ظرفیت خازنی لایه رویین می‌باشند [۲۰ و ۳۱-۳۳].



شکل (۱۰): سومین مدار معادل برای مدل‌سازی لایه رویین تشکیل شده روی فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن [۲۰ و ۳۱-۳۳].

نتایج مدل‌سازی با این مدار معادل نشان می‌دهد که انطباق بسیار ایده‌آلی بین منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده برای تمامی زمان‌ها وجود دارد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است.



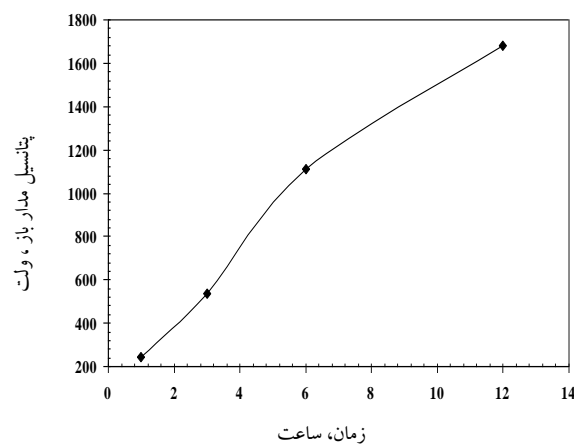
شکل (۱۱): منحنی نایکوئیست و مدل‌سازی شده با استفاده از مدار معادل شکل ۱۰ برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن.

۵- هم‌چنین نتایج آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که چگالی گیرنده‌های الکترونی به‌دست آمده در محدوده 10^{21} بر سانتی‌متر مکعب قرار دارد و با افزایش زمان کاهش می‌یابد.

۶- نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که بهترین مدار معادل برای مدل‌سازی، سومین مدار معادل است که در آن ثابت زمانی اول، مربوط به فرکانس‌های بالا و میانی است که به فرایند انتقال بار مرتبط است. در حالی که ثابت زمانی دوم مربوط به فرکانس‌های کم است که به فرایندهای اکسایش و کاهش که در سطح لایه اتفاق می‌افتند، مرتبط می‌گردد.

۷- هم‌چنین نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی نشان داد که مقاومت پلاریزاسیون با افزایش زمان، افزایش می‌یابد که به‌واسطه ضخیم شدن لایه رویین و افزایش مقاومت انتقال بار است.

می‌یابد که به‌واسطه ضخیم شدن لایه رویین و هم‌چنین افزایش مقاومت انتقال بار است [۲۰].



شکل (۱۲): تاثیر زمان تشکیل لایه رویین بر مقاومت پلاریزاسیون فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن تحت شرایط پتانسیل مدار باز.

۴- نتیجه‌گیری

۱- تغییرات پتانسیل مدار باز با گذشت زمان نشان داد که پتانسیل مدار باز به سمت مقادیر مثبت‌تر انتقال می‌یابد که نشان‌دهنده تشکیل لایه‌ای با خواص محافظتی روی سطح فولاد است.

۲- نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن، دارای رفتار رویین قابل قبولی از پتانسیل مدار باز تا پتانسیل‌های حدود ۰/۶ ولت است.

۳- هم‌چنین نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که با افزایش زمان از ۱ تا ۱۲ ساعت، مقادیر پتانسیل و چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابند که نشان‌دهنده تشکیل لایه رویین با ضخامت بیشتر و خواص محافظتی بالاتر است.

۴- نتایج آزمون‌های موت-شاتکی نشان داد که شیب منحنی-های موت-شاتکی برای فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ کم کربن در محلول شبیه‌سازی بتن، تا پتانسیل ۰/۶ ولت منفی است که نشان‌دهنده رفتار نیمه‌هادی نوع-p است.

۵- مراجع

- [1] M.B. Valcarce, M. Vazquez, "Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, pp. 5007-5015, 2008.
- [2] M. Sanchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. Garcia-Jareno, H. Takenouti & F. Vicente, "Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 7634-7641, 2007.
- [3] M. Sanchez, J. Gregori, M.C. Alonso, J.J. Garcia-Jareno & F. Vicente, "Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores", *Electrochimica Acta*, Vol. 52, pp. 47-53, 2006.
- [4] F. Simescu, H. Idrissi, "Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment", *Corrosion Science*, Vol. 51, pp. 833-840, 2009.
- [5] B. Elsener, D. Addari, S. Coray & A. Rossi, "Nickel-free manganese bearing stainless steel

- Current Applied Physics, Vol. 4, pp. 129-132, 2004.
- [15] H. Nanjo, M. Fujimura, N.J. Laycock, Z. Xia, M. Nishioka, I. Ishikawa & J. Onagawa, "Nanoscale surface properties of iron treated by electrochemical and physico-chemical methods", Current Applied Physics, Vol. 6, pp. 448-452, 2006.
- [16] N.E. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot & M. Da Cunha Belo, "The electronic structure of passive films formed on stainless steels", Corrosion Science, Vol. 37, pp. 1809-1822, 1995.
- [17] C.M. Rangel, T.M. Silva & M. Da Cunha Belo, "Semiconductor electrochemistry approach to passivity and stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels", Electrochimica Acta, Vol. 50, pp. 5076-5082, 2005.
- [18] S. Fajardo, D.M. Bastidas, M.P. Ryan, M. Criado, D.S. McPhail & J.M. Bastidas, "Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study", Applied Surface Science, Vol. 256, pp. 6139-6143, 2010.
- [19] A. Poursaeed, C.M. Hansson, "Reinforcing steel passivation in mortar and pore solution", Cement and Concrete Research, Vol. 37, pp. 1127-1133, 2007.
- [20] H. Luo, C.F. Dong, X.G. Li & K. Xiao, "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, 2012.
- [21] D. Addari, B. Elsener & A. Rossi, "Electrochemistry and surface chemistry of stainless steels in alkaline media simulating concrete pore solutions", Electrochimica Acta, Vol. 53, pp. 8078-8086, 2008.
- [22] Z. Feng, X. Cheng, C.g Dong, L. Xu & X. Li, "Effects of dissolved oxygen on electrochemical and semiconductor properties of 316L stainless steel", Journal of Nuclear Materials, Vol. 407, pp. 171-177, 2010.
- [23] Y.X. Qiao, Y.G. Zheng, W. Ke & P.C. Okafor, "Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions", Corrosion Science, Vol. 51, pp. 979-986, 2009.
- in alkaline media—Electrochemistry and surface chemistry", Electrochimica Acta, Vol. 56, pp. 4489-4497, 2011.
- [6] L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões & M.F. Montemor, "Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media", Cement & Concrete Composites, Vol. 34, pp. 1075-1081, 2012.
- [7] D.B. McDonald, M.R. Sherman, D.W. Pfeifer & Y.P. Virmani, "Stainless steel reinforcing as corrosion protection", Concrete International, Vol. 17, pp. 65-70, 1995.
- [8] R.D. Moser, P.M. Singh, L.F. Kahn & K.E. Kurtis, "Chloride-induced corrosion resistance of high-strength stainless steels in simulated alkaline and carbonated concrete pore solutions", Corrosion Science, Vol. 57, pp. 241-253, 2012.
- [9] C.O.A. Olsson, D. Landolt, "Passive films on stainless steels: chemistry, structure and growth", Electrochimica Acta, Vol. 48, pp. 1093-1041, 2003.
- [10] N.E. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões & M.G.S. Ferreira, "Semiconducting properties of passive films on stainless steel. Influence of the alloying elements", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, pp. 3821-3289, 1998.
- [11] M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki & M.G.S. Ferreira, "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, 1999.
- [12] K. Sugimoto, Y. Sawada, "The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions", Corrosion Science, Vol. 17, pp. 425-445, 1997.
- [13] M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira & M. Da Cunha Belo, "The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels", Corrosion Science, Vol. 41, pp. 17-34, 1999.
- [14] D.D. Macdonald, "Passive films: nature's exquisitely nano-engineered protection system",

- [30] M. Criado, D.M. Bastidas, S. Fajardo, A. Fernández-Jiménez & J.M. Bastidas, "Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel embedded in activated fly ash mortars", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 33, pp. 644-652, 2011.
- [31] C.M. Abreu, M.J. Cristobal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena & M.C. Pérez, "High frequency impedance spectroscopy study of passive films formed on AISI 316 stainless steel in alkaline medium", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 572, pp. 335-345, 2004.
- [32] H. Luo, C.F. Dong, K. Xiao & X.G. Li, "Characterization of passive film on 2205 duplex stainless steel in sodium thiosulphate solution", *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 631-639, 2011.
- [33] S. Joiret, M. Keddám, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C. Rangel & H. Takenouti, "Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH", *Cement & Concrete Composites*, Vol. 24, pp. 7-15, 2002.
- [34] C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena & M.C. Pérez, "The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steels", *Electrochimica Acta*, Vol. 51, pp. 2991-3000, 2006.
- [24] Y. Yang, L. j. Guo & H. Liu, "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, pp. 5651-5659, 2010.
- [25] D.D. Macdonald, "On the existence of our metals-based civilization I. Phase-space analysis", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 153, pp. B213-B224, 2006.
- [26] D.D. Macdonald, "On the tenuous nature of passivity and its role in the isolation of HLNW", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 379, pp. 24-32, 2008.
- [27] B. Díaz, S. Joiret, M. Keddám, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez & H. Takenouti, "Passivity of iron in red mud's water solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 49, pp. 3039-3048, 2004.
- [28] M.A. Ameer, A.M. Fekry & H.F. El-Taib., "Electrochemical behavior of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, pp. 43-49, 2004.
- [29] Z. Feng, X. Cheng, C. Dong, L. Xu & X. Li, "Passivity of 316L stainless steel in borate buffer solution studied by Mott-Schottky analysis, atomic absorption spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3646-3653, 2010.